

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年10月13日 (13.10.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/095492 A1

(51)国際特許分類⁷:
C08L 33/06, 71/02, 101/02

C08G 81/02,

(74)共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2005/005794

(22)国際出願日: 2005年3月29日 (29.03.2005)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2004-100811 2004年3月30日 (30.03.2004) JP

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 岡井次郎 (OKAI, Jiro) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP). 中川佳樹 (NAKAGAWA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54)Title: CURABLE COMPOSITION

(54)発明の名称: 硬化性組成物

A1

(57)Abstract: A curable composition which has improved compatibility between a high-molecular polyether polyol and a vinyl polymer and attains excellent mechanical properties. The curable composition comprises a polyether polymer (I) having at least one crosslinkable functional group and a number-average molecular weight of 10,000 or higher and a vinyl polymer (II) which is compatible with the polyether polymer (I) and has at least one crosslinkable functional group at a polymer end. Examples of the vinyl polymer (II) include butyl acrylate/ethyl acrylate/octadecyl acrylate copolymers.

WO 2005/095492

(57)要約: 高分子量のポリエーテル系重合体とビニル系重合体との相溶性が改善され、かつ、機械物性に優れた硬化性組成物を提供することを課題とする。架橋性官能基を少なくとも1個有する数平均分子量10000以上のポリエーテル系重合体(I)、および、前記ポリエーテル系重合体(I)と相溶し、架橋性官能基を重合体末端に少なくとも1個有するビニル系重合体(II)からなる硬化性組成物を用いる。ビニル系重合体(II)としては、例えばアクリル酸ブチル/アクリル酸エチル/アクリル酸オクタデシル共重合体を挙げができる。

明 細 書

硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は架橋性官能基を重合体末端に少なくとも1個有するビニル系重合体により改質された硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、架橋性官能基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体にブレンドすることにより、硬化後の機械物性および耐候性などに優れた硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体は可撓性や塗装性、耐汚染性に優れるが、特にポリプロピレンオキシドを主鎖とするポリエーテルは、老化防止剤を使用しないと3級炭素に結合した水素原子が酸化されやすく、耐候性が悪くなるという問題がある。この問題を解決するために架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体に、架橋性シリル基を少なくとも1個有するアクリル系重合体をブレンドすることによって耐候性が改善された硬化性組成物が提案された(特許文献1、特許文献2参照)。また、分子両末端にアルコキシシリル基を有するアクリルポリマーと、分子両末端にアルコキシシリル基を有するポリエーテルポリマーのブレンドによるシーリング材組成物も開示されている(特許文献3参照)。

[0003] しかしながら上記の架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体とブレンドする架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、通常架橋性シリル基を有するラジカル重合開始剤、あるいは連鎖移動剤を用いて製造される。このため両末端に架橋性シリル基を高い比率で導入することは難しく、硬化物のゲル分は低くなってしまうことがあった。一方で十分な硬化物のゲル分を得るために架橋性シリル基を有するモノマーの併用が必要になるが、この場合ポリエーテル系重合体が本来有している高伸び特性が損なわれてしまうことがあった。この場合は特に破断時の伸びが低くなるために該組成物の用途は大幅に限定される。従ってシーリング材としての使用では、耐候性の向上のためにはモジュラス上昇、伸びの低下、残留タックの悪化、ゲル分の低下など何らかの物性を犠牲にせざるを得なかつた。また、こ

ここで用いられる(メタ)アクリル系重合体はフリーラジカル重合によって合成されているため、分子量分布が広く高粘度であり、ポリエーテル系重合体との混合物もまた高粘度になってしまったこともあった。

[0004] この問題を解決するために、末端に官能基を有する(メタ)アクリル系重合体が開発されてきた。特にリビングラジカル重合を利用して合成された重合体は、分子量や分子量分布を任意に制御でき、低粘度でかつ高い比率で末端にも定量的に架橋性シリル基の導入が可能である。末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に関する例としては、特許文献4～10に記載したものがある。

[0005] これらのアクリル系重合体と架橋性シリル基を少なくとも1個有するポリエーテル系重合体とのブレンドに関する例としては特許文献4に記載したものがある。しかしこれらの例では、アクリル系重合体とポリエーテル系重合体の相溶性が不十分な場合があり、十分相溶しない場合があった。特許文献10に相溶性が改善されたビニル系重合体の開示があるが、ビニル系重合体の組成によってはポリエーテル系重合体との相溶性が不十分となることがあり、また特に高分子量(数平均分子量で10000以上)のポリエーテル系重合体との相溶が困難である場合がある。

特許文献1:特公平2-42367号公報

特許文献2:特公平2-44845号公報

特許文献3:特公平4-69667号公報

特許文献4:特開平11-80571号公報

特許文献5:特開平11-116763号公報

特許文献6:特開2000-38404号公報

特許文献7:特開2000-44626号公報

特許文献8:特開2000-72815号公報

特許文献9:特開2000-72816号公報

特許文献10:特開2001-329065号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明では、高分子量のポリエーテル系重合体とビニル系重合体との相溶性が改

善され、かつ、機械物性に優れた硬化性組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題に鑑み、本発明者らが鋭意検討した結果、架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体との相溶性に優れた架橋性官能基を有するビニル系重合体に想到し、かつ、当該ポリエーテル系重合体とビニル系重合体とを含有する硬化性組成物によれば優れた機械物性を示す硬化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、架橋性官能基を少なくとも1個有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が10000以上のポリエーテル系重合体、及び、前記ポリエーテル系重合体と相溶し、少なくとも1個の架橋性官能基を重合体末端に有するビニル系重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物である。

本発明の好ましい形態は、上記ポリエーテル系重合体(I)がゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が15000以上である、硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、上記ビニル系重合体(II)がアクリル酸アルキル由来の構造単位を有する硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、上記ビニル系重合体(II)が、(b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキル、(b2)アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキル、および、(b3)アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルを共重合して得られたものである、硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、上記ビニル系重合体(II)は、アクリル酸アルキルの総量が該ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で90%以上である、硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、ビニル系重合体(II)は、(b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で1%以上30%以下であり、(b2)アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で45%以上95%以下であり、(b3)アルキル基が炭素数8～

20であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で4%以上35%以下である、硬化性組成物に関する。本発明の好ましい形態は、(b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で1%以上20%以下である硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、(b2)アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で50%以上95%以下である硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、(b2)アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で60%以上93%以下である硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、(b3)アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で5%以上30%以下である硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、(b3)アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で6%以上20%以下である硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、(b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキルが、アクリル酸メチル及び／又はアクリル酸エチルである硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、(b2)アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキルが、アクリル酸ブチルである硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、(b3)アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルが、アクリル酸ドデシル及び／又はアクリル酸オクタデシルである硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、ビニル系重合体(II)がゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が5000以上の重合体である硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、ビニル系重合体(II)がゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が10000以上の重合体である硬化性組成物に関する

。

本発明の好ましい形態は、ビニル系重合体(II)がゲルパーミエーションクロマトグラフ
イーで測定した数平均分子量が20000以上の重合体である硬化性組成物に関する

。

本発明の好ましい形態は、ビニル系重合体(II)がゲルパーミエーションクロマトグラフ
イーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が1.8未満の重合体である硬
化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、ポリエーテル系重合体(I)の主鎖が本質的にポリプロピレ
ンオキシドである硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、ポリエーテル系重合体(I)の架橋性官能基が架橋性シリ
ル基である硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、ビニル系重合体(II)が原子移動ラジカル重合により製造
されたものである硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、ビニル系重合体(II)の末端架橋性官能基が架橋性シリ
ル基である硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、ビニル系重合体(II)の末端架橋性官能基がアルケニル
基である硬化性組成物に関する。

本発明の好ましい形態は、さらにヒドロシリル基含有化合物を含有する硬化性組成物
に関する。

本発明の成形体は、上記硬化性組成物を硬化させてなる。

発明の効果

[0008] 本発明は、架橋性官能基を少なくとも1個有する数平均分子量が10000以上のポ
リエーテル系重合体(I)、および、架橋性官能基を少なくとも1個有し、ポリエーテル
系重合体(I)と相溶するビニル系重合体(II)からなる硬化性組成物に関し、その硬
化物は高伸びおよび耐候性などに優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] <<ポリエーテル系重合体(I)>>
<<架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体>>

主鎖

ポリエーテル系重合体の主鎖は特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、ポリフェニレンオキシドなどが挙げられる。このうち、本質的にポリオキシアルキレンであることが好ましく、本質的にポリプロピレンオキシドであることがより好ましく、これは、プロピレンオキシド以外に、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、フェニレンオキシドなどを含んでもよい。また、ポリエーテル系重合体は、主鎖中にウレタン結合を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。ここで「主鎖が本質的にポリプロピレンオキシドである」とは、プロピレンオキシド単位が、主鎖を構成する繰り返し単位のうち50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上を占める事をいう。より低粘度であれば取扱い性が良好になるので、ポリプロピレンオキシド系重合体の分子量分布(M_w/M_n)が1.5以下のものがより好ましい。

架橋性官能基

ポリエーテル系重合体中の架橋性官能基としては特に限定されず、好ましいものとして、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、重合性の炭素一炭素二重結合を有する基、エポキシ基が挙げられる。特に、架橋性シリル基が好ましい。

[0010] ポリエーテル系重合体が有する架橋性官能基の個数は少なくとも1個有するのが好ましいが、1個以下でも構わない。組成物の硬化性の観点から、1個より多く有することが好ましく、より好ましくは平均して1.1～4.0個、さらに好ましくは平均して1.5～2.5個である。また、架橋性官能基は、ポリエーテル系重合体の末端にあることと、硬化物のゴム弾性の観点から好ましい。より好ましくは重合体の両末端に官能基があることである。

[0011] 分子量

この架橋性官能基を少なくとも一個有するポリエーテル系重合体としては、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が10000以上のものを用いる。特に数平均分子量10000～50000のものを使用することが好ましい。ポリエーテル系重合体の数平均分子量が10000より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、数平均分子量が50000を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題

ないが、該重合体自体の接着性が著しく低くなってしまい、実用性が低くなる。但し、分子量が低くても、架橋性官能基の個数が少ないと柔軟性および伸びが向上することがあるし、分子量が高くても、架橋性官能基の個数が多いと接着性が向上することがある。数平均分子量は特に15000～25000が粘度の点から好ましい。

[0012] <架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体>

以下に架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体について説明する。

[0013] 主鎖

架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体の主鎖構造としては、上記したものと同じである。主鎖は直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。その中でも特に好ましいのはポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールやそれらの混合物に起因する主鎖である。また、他の单量体単位等が含まれていてもよいが、上記式に表わされる单量体単位が、重合体中に50重量%以上、好ましくは80重量%以上存在することが好ましい。

なお、主鎖中にウレタン結合、ないしはウレア結合を含んでいてもよく、含んでいなくともよい。

[0014] ポリエーテル系重合体の分子構造は、使用用途や目的とする特性により相違し、特開昭63-112642記載のもの等が使用できる。このようなポリオキシアルキレンは通常の重合方法(苛性アルカリを用いるアニオン重合法)や、セシウム金属触媒、特開昭61-197631号、特開昭61-215622号、特開昭61-215623号および特開昭61-218632号等に例示されるポルフィリン／アルミ錯体触媒、特公昭46-27250号及び特公昭59-15336号等に例示される複合金属シアン化錯体触媒、特開平10-273512に例示されるポリフオスファゼン塩からなる触媒を用いた方法等により得ることができる。

[0015] ポルフィリン／アルミ錯体触媒、複合金属シアン化錯体触媒やポリフオスファゼン塩からなる触媒を用いた方法では分子量分布(M_w/M_n)が1.6以下、さらには1.5以下などの小さい値のオキシアルキレン重合体を得ることができ、分子量分布が小さい場合、硬化物の低モジュラスと高伸びを維持して組成物粘度を小さくできるという利点がある。

[0016] 架橋性シリル基

架橋性シリル基としては、ビニル系重合体と同様に、後述の一般式(1)で表される基を用いることができ、後述の一般式(6)で表される基が好ましい。一般式(1)や一般式(6)で表される基についてする説明は架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体についても同じように適用される。ポリエーテル系重合体中の架橋性シリル基は、架橋性シリル基を有するビニル系重合体中の架橋性シリル基と同じ構造のものでもよいし、異なる構造のものでもよい。

[0017] 架橋性シリル基とポリエーテル部分の間の結合部は、耐加水分解性を有することから、シリル基のケイ素原子とポリエーテル部分のエーテル酸素原子の間に少なくとも3個の炭素原子が存在するように、トリメチレン、テトラメチレンのようなアルキレン基であることが好ましい。

[0018] 架橋性シリル基の数と位置

架橋性シリル基の数は組成物の硬化性等の観点から少なくとも1. 2個より多く有することが好ましく、1. 2個以上4. 0以下であることがより好ましく、更に好ましくは1. 5～2. 5個以下である。また、ポリエーテル系重合体の架橋性シリル基は、硬化物のゴム弾性の観点から分子鎖の末端にあることが好ましく、より好ましくは重合体の両末端に官能基があることである。

[0019] また、平均して1. 2個未満の架橋性シリル基を有するポリエーテル重合体を使用することもできる。この場合、高い破断時伸び性、低ブリード性、表面低汚染性、優れた塗料密着性を有する硬化物を得ることができる。また、この重合体の分子量をより小さく設定することにより、組成物の粘度を低下させることができる。架橋性シリル基の個数の下限は少なくとも0. 1個以上であることが好ましく、0. 3個以上であることがより好ましく、0. 5個以上であることが更に好ましい。架橋性シリル基は分子鎖の末端にあることが好ましい。また、このポリエーテル系重合体の架橋性シリル基は、主鎖中の一つの末端にのみ有し、他の末端には有しないものが好ましいが、平均して1. 2個以下であれば特に限定されるものではない。平均して1. 2個未満の架橋性シリル基を有するポリエーテル重合体を使用して低粘度化を図る場合、好ましい分子量は10, 000未満、さらには5, 000未満である。

[0020] 架橋性シリル基の導入法

架橋性シリル基の導入は公知の方法で行なえばよい。すなわち、例えば、以下の方法が挙げられる。例えば複合金属シアン化錯体触媒を用いて得られるオキシアルキレン重合体の場合は特開平3-72527に、ポリフオスファゼン塩と活性水素を触媒として得られるオキシアルキレン重合体の場合は特開平11-60723に記載されている。

(1) 末端に水酸基等の官能基を有するオキシアルキレン重合体と、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させるか、もしくは不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により、不飽和基含有オキシアルキレン重合体を得る。次いで、得られた反応生成物に架橋性シリル基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

(2) (1) 法と同様にして得られた不飽和基含有オキシアルキレン重合体にメルカプト基及び架橋性シリル基を有する化合物を反応させる。

(3) 末端に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基(以下、Y官能基といふ)を有するオキシアルキレン重合体に、このY官能基に対して反応性を示す官能基(以下、Y'官能基といふ)及び架橋性シリル基を有する化合物を反応させる。

[0021] このY'官能基を有するケイ素化合物としては、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノ、2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノ、2-メチルプロピルトリメトキシシラン、4-アミノ、3-メチルプロピルトリメトキシシラン、4-アミノ、3-メチルプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、さらには各種アミノ基含有シランとマレイン酸エステルやアクリレート化合物との部分マイケル付加反応物などのようなアミノ基含有シラン類; γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのようなメルカプト基含有シラン類; γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのようなエポキシシラン類; ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのよう

なビニル型不飽和基含有シラン類; γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどのような塩素原子含有シラン類; γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシランなどのようなイソシアネート含有シラン類; メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、トリエトキシシランなどのようなハイドロシラン類などが具体的に例示されうるが、これらに限定されるものではない。

[0022] また、架橋性シリル基の数が平均して1. 2個以下の重合体を製造する場合、架橋性シリル基を導入する際に、分子内にただ一個の官能基を有するポリエーテル系重合体を用い、その官能基と当量ないしはより少ない量の、架橋性シリル基を有する化合物を反応させることにより、架橋性シリル基を平均して1. 2個以下有するポリエーテル系重合体を得る方法と、平均して分子内に一個以上の官能基を有するポリエーテル系重合体を用い、その官能基よりも更に少ない架橋性シリル基を有する化合物を反応させることにより、結果的に架橋性シリル基を平均して1. 2個以下有するポリエーテル系重合体を得る方法がある。

[0023] 架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体の使用量

架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体(I)の使用量は、任意の量で構わないと、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(II)に対し、重量比で100／1～1／100の範囲が好ましく、100／5～5／100の範囲にあることがより好ましく、100／10～10／100の範囲にあることがさらに好ましい。ビニル系重合体(II)のブレンド比が少ないと、本発明の効果の1つである優れた耐候性が発現されにくい場合がある。

[0024] <<ビニル系重合体(II)について>>

<主鎖>

本発明者らは、これまでに様々な架橋性官能基を重合体末端に有するビニル系重合体、その製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた(特開平11-080249、特開平11-080250、特開平11-005815、特開平11-116617、特開平11-116606、特開平11-080571、特開平11-080570、特開平11-130931、特開平11-100433、特開平11-116763、特開平9-27271

4号、特開平9—272715号等を参照)。本発明のビニル系重合体(II)としては特に限定されないが、上に例示した発明で開示される重合体をすべて好適に用いることができる。

[0025] 本発明のビニル系重合体の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、

(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチルパーフルオロブチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2,2-ジパーフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチルパーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル系モ

ノマー;スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の芳香族ビニル系モノマー;パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー;ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー;無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル;フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル;マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系モノマー;アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類;エチレン、プロピレン等のアルケン類;ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。

[0026] ビニル系重合体の主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、ビニル系重合体を構成するモノマー単位のうち重量比で30%以上、好ましくは50%以上が、上記モノマーであることを意味する。

[0027] なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で90%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

[0028] 本発明におけるビニル系重合体は、アクリル酸アルキルを必須な構成単位としてな

るものが好ましい。より好ましくは、アクリル酸アルキルの総量が、当該ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で90%以上である。

[0029] 本発明でのビニル系重合体では、(b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキル、(b2)アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキル、および、(b3)アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルを共重合して得られたアクリル酸系重合体がポリエーテル系重合体との相溶性の面から好ましい。より好ましくは、(b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で1%以上30%以下であり、(b2)アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で45%以上95%以下であり、(b3)アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で4%以上35%以下である。

さらに好ましくは、(b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキルの総量としては、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で1%以上20%以下であるとよい。

(b2)アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキルの総量としては、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で50%以上95%以下であることがさらに好ましく、60%以上93%以下であるのが最も好ましい。

また、(b3)アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルの総量としては、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で5%以上35%以下であることがさらに好ましく、6%以上20%以下であることが最も好ましい。

(b3)アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルの量が少ないとポリエーテル系重合体との相溶性が発現しにくくなる。一方、当該量が多いとポリエーテル系重合体との相溶性が発現しにくくなる場合がある。

(b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキルの量は、硬化物にした際に求められる凝集力に応じて決めることができる。ただし多すぎると、重合体の粘度が高くなり作業性が悪くなる場合がある。

また、(b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキルがアクリル酸メチル及び／又はアクリル酸エチルであり、(b2)アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキルがアクリル酸ブチルであり、(b3)アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルがアクリル酸ドデシル及び／又はアクリル酸オクタデシルであれば、数平均分子量が10000以上のポリエーテル系重合体との相溶性が良好となるため、好ましく使用できる。

- [0030] なお上記表現における相溶性とは、2種またはそれ以上の重合体を十分混合した後に室温で1週間静置し、目視で境界面が確認されない状態を言う。
- [0031] 官能性シリル基を持つビニル系重合体を含む硬化性組成物は、貯蔵によりその硬化性が遅くなることが、つまり貯蔵安定性が悪くなることがある。例えば、アクリル酸メチルを共重合することにより、そのような減少を抑制することが可能になる場合がある。また硬化物の強度を向上させたい場合に用いても構わない。この場合にも、共重合させるモノマーの比率は分子量に応じて選択しても、並びに／又はブロック共重合させても構わない。
- [0032] 本発明のビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーキューションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は、特に限定されない。なお、分子量分布が1.8未満、特に1.3以下が作業性の点から好ましい。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。
- [0033] 本発明におけるビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はない。なお、ゲルパーキューションクロマトグラフィーで測定した場合、作業性、物性上の点から、下限は5000が好ましく、10000がより好ましく、20000がさらに好ましい。上限は1000000が好ましく、50000がより好ましい。
- [0034] <主鎖の合成法>
本発明における、ビニル系重合体の合成法は、限定はされず、フリーラジカル重合でも構わないが、制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。以下にこれらについて説明する。

[0035] 制御ラジカル重合

ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

[0036] 「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

[0037] 「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

[0038] 「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

[0039] これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(M_w/M_n が1.1～1.5程度)重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

[0040] 従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法と

してはより好ましいものである。

- [0041] なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。
- [0042] 「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカルキャッピング剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。
- [0043] 「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。
- [0044] 本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合法が好ましい。
- [0045] 以下にリビングラジカル重合について詳細に説明していくが、その前に、後に説明するビニル系重合体の製造に用いることができる制御ラジカル重合のうちの一つ、連

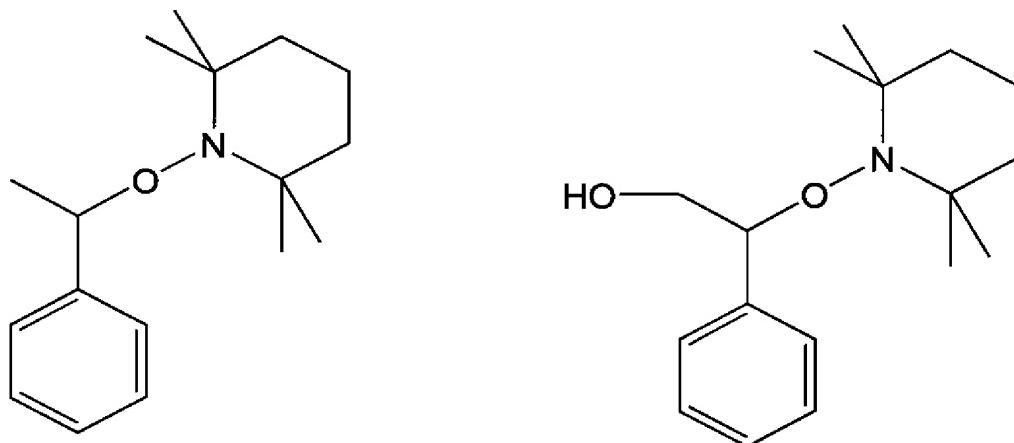
鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤(テロマー)を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

- [0046] 特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。
- [0047] 以下に、リビングラジカル重合について説明する。
そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカルキャッピング剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル($=N-O\cdot$)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適當である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミノキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。
- [0048] 上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル発生剤0.1~10モルが適當である。
- [0049] ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件

下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

[0050] Macromolecules 1995, 28, P. 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

[0051] [化1]



[0052] アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られる。

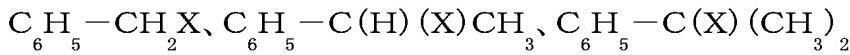
[0053] 上記のニトロキシド化合物などのラジカルキャッピング剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

[0054] 原子移動ラジカル重合

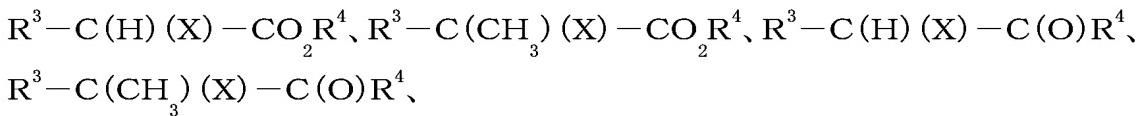
次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素—ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

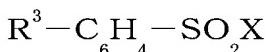
[0055] 具体的に例示するならば、



(ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^3, R^4 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

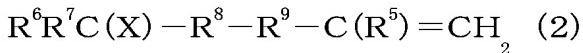


(式中、 R^3 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

[0056] 原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に原子移動ラジカル重合の生長末端構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシリル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

[0057] アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式(2)に示す構造を有するものが例示される。



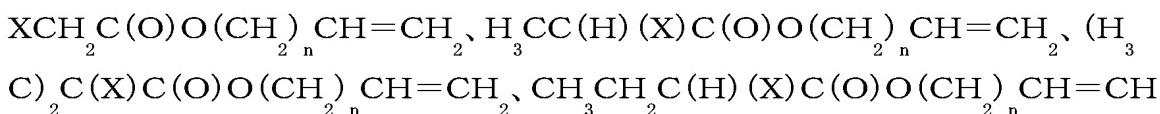
(式中、 R^5 は水素、またはメチル基、 R^6, R^7 は水素、または、炭素数1～20の1価のア

ルキル基、アリール基、またはアラルキル基、または他端において相互に連結したもの、R⁸は、-C(O)O-(エステル基)、-C(O)-(ケト基)、またはo-, m-, p-フェニレン基、R⁹は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基R⁶、R⁷の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。R⁶とR⁷は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

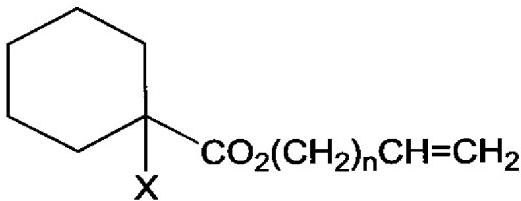
[0058] 一般式(2)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては

、

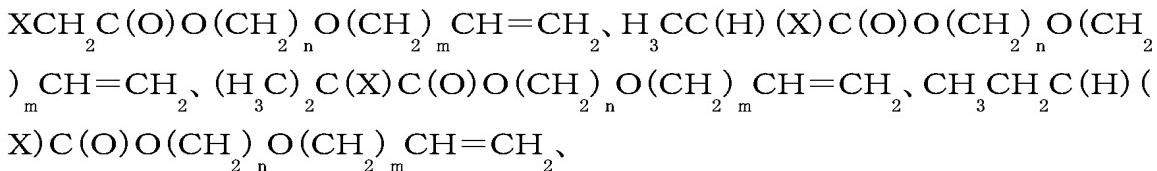


²、

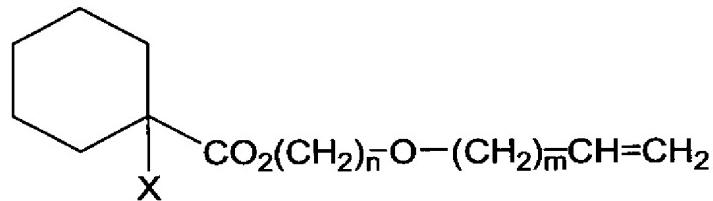
[0059] [化2]



[0060] (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

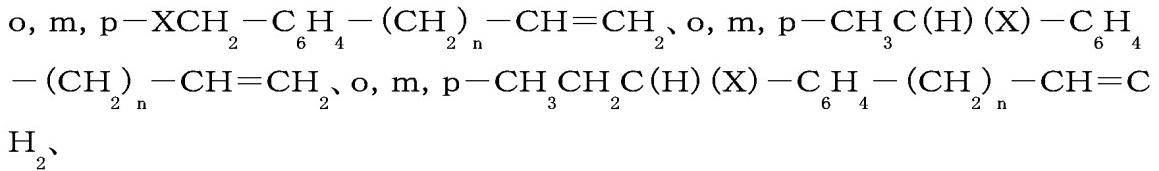


[0061] [化3]



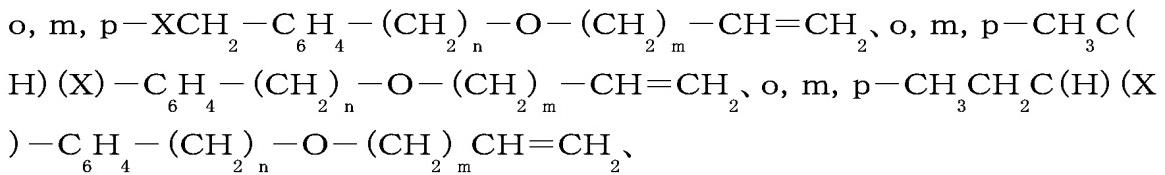
[0062] (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~2

0の整数)

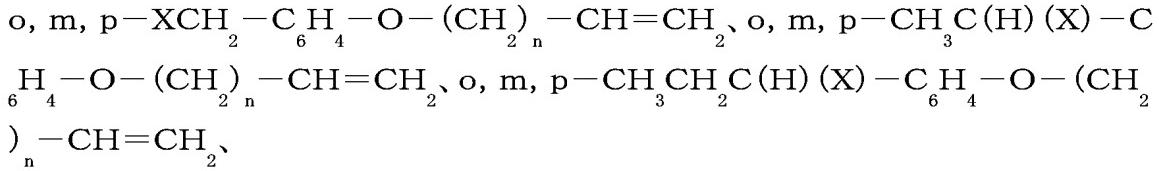


H_2 ,

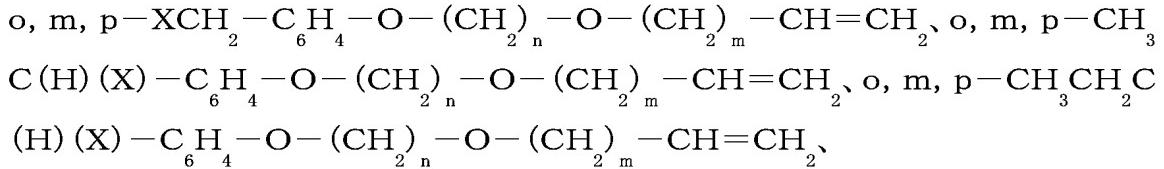
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

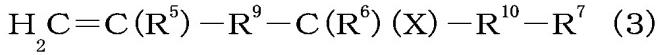


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

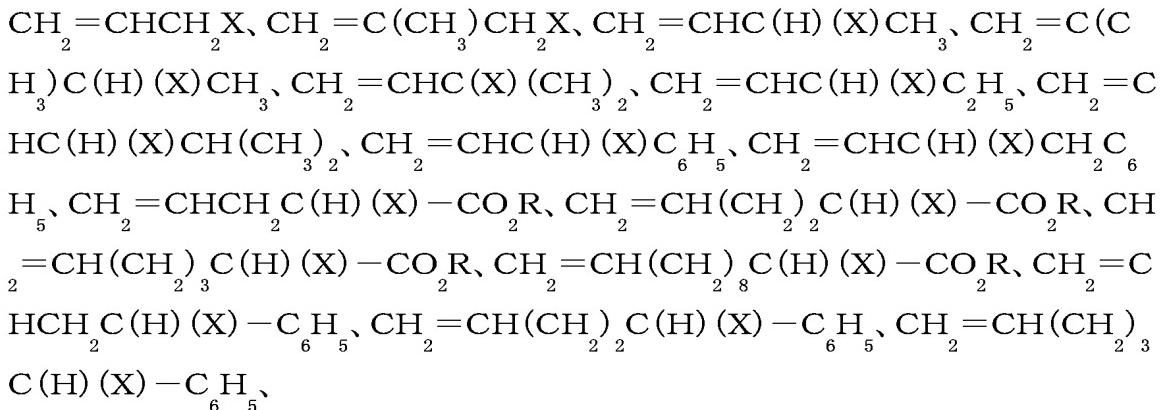


(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、Xは上記に同じ、R¹⁰は、直接結合、-C(O)O-（エステル基）、-C(O)-(ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R⁹は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰としてC(O)O基やフェ

ニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合は、炭素—ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

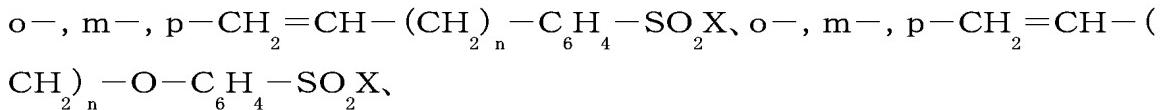
[0063] 一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等を挙げることができる。

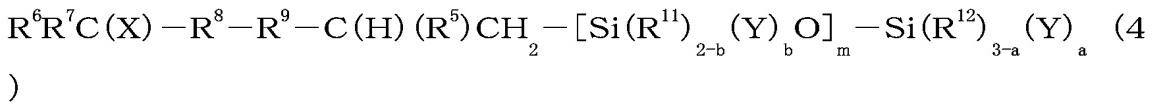
[0064] アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

等である。

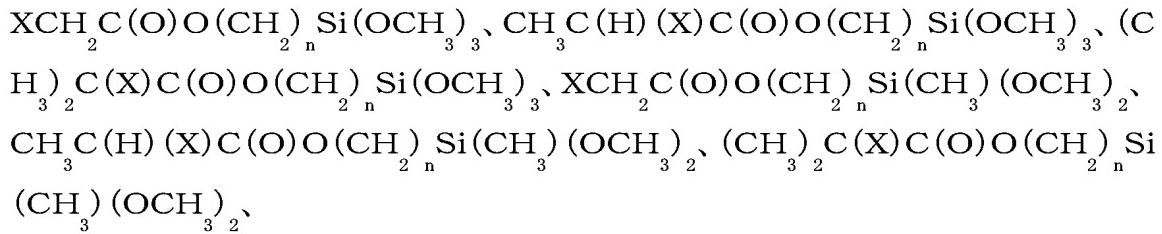
[0065] 上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。



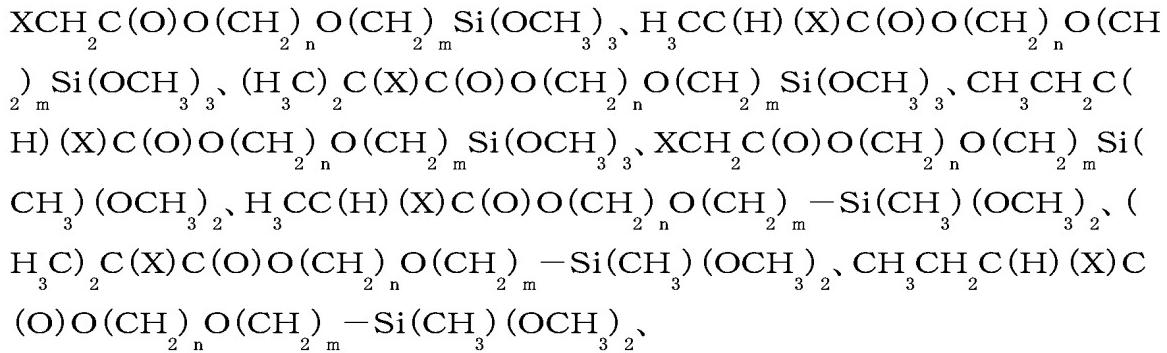
(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、Xは上記に同じ、R¹¹、R¹²は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')₃SiO—(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹¹またはR¹²が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Y

が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、a+mb≥1であることを満足するものとする)

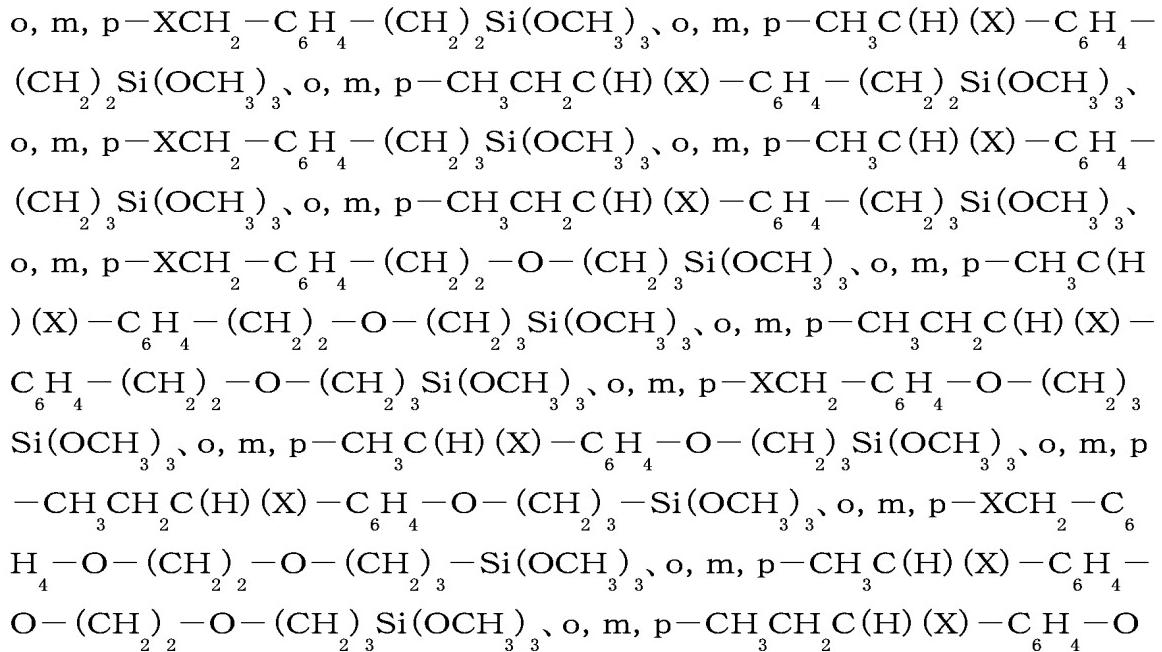
一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、

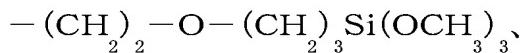


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数、)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

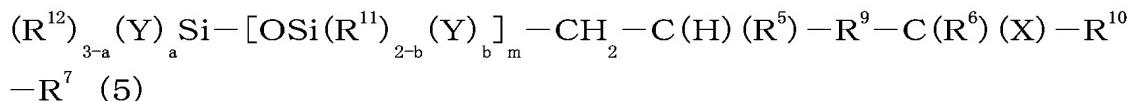




(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

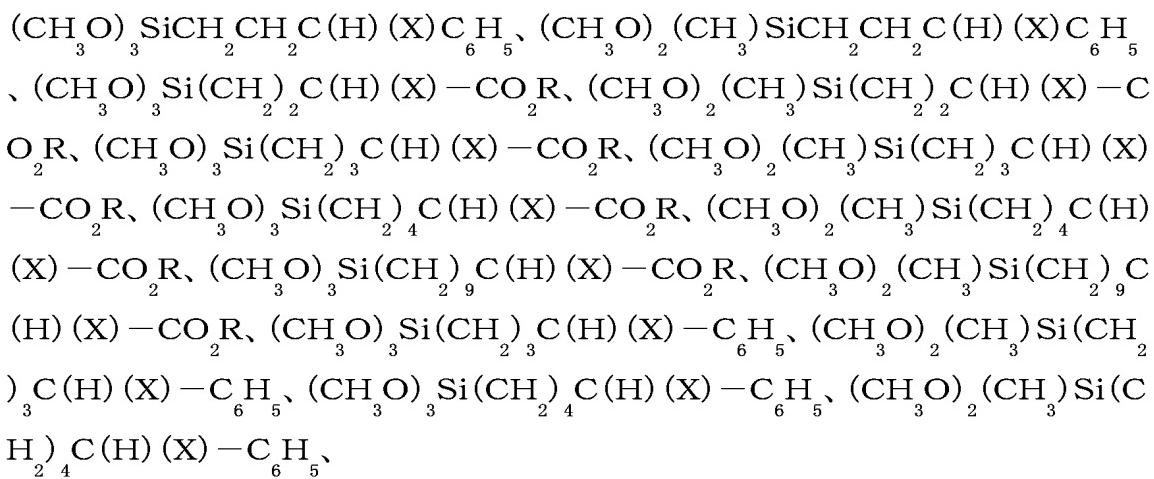
等が挙げられる。

[0066] 上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。



(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。

[0067] 上記ヒドロキシリル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

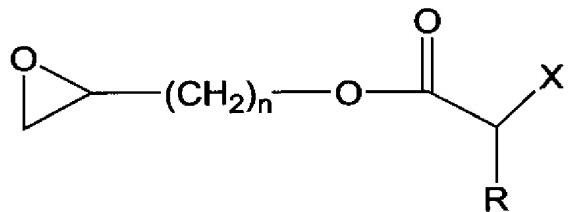
上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

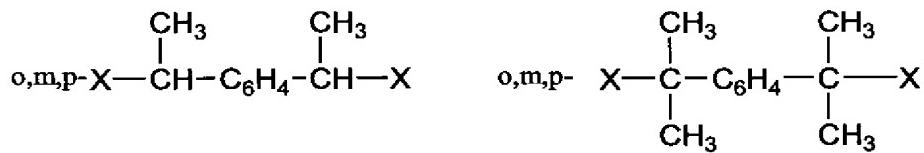
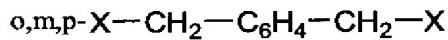
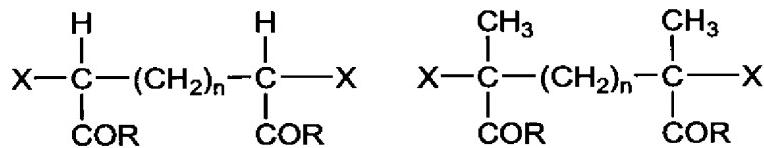
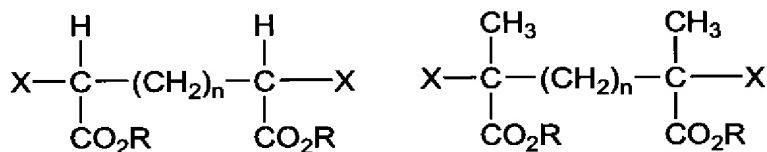
[0068] [化4]



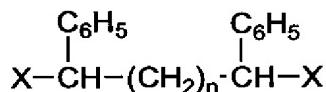
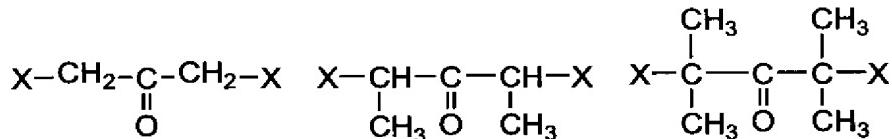
[0069] (式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

生長末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためにには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

[0070] [化5]

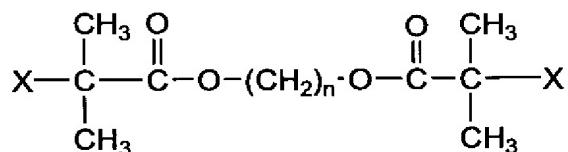
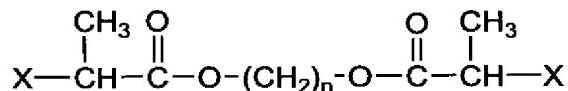
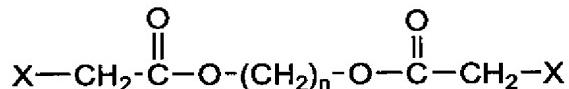
(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

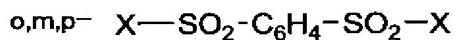
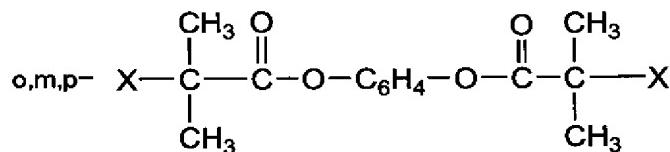
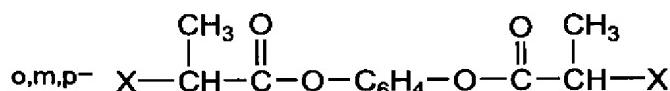
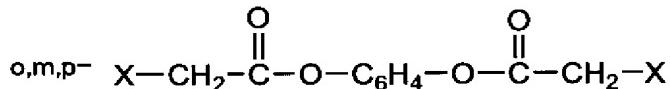
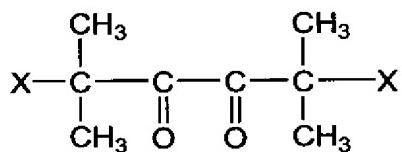
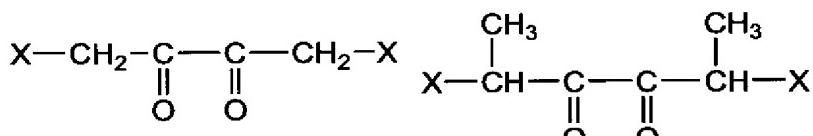


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

[0071] [化6]



(式中、nは1～2の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

[0072] 等が挙げられる。

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものすべて好適に用いることができる。

[0073] 重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために $2, 2'$ —ビピリジル及びその誘導体、1, 10—フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2—アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。好ましい配位子は、含窒素化合物であり、より好ましい配位子は、キレート型含窒素化合物であり、さらに好ましい配位子は、N, N, N', N'', N''—ペンタメチルジエチレントリアミンである。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスфин錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスфин錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスфин錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスфин錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

[0074] 重合は無溶剤または各種の溶剤中で行なうことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n—ブチルアルコール、tert—ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。

[0075] また、限定はされないが、重合は0°C~200°Cの範囲で行なうことができ、好ましくは50~150°Cである。

[0076] 本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu(I)を触媒として用いた時のCu(II')に対し、過酸化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である(Macromolecules 1999, 32, 2872参照)。

[0077] <官能基>

架橋性シリル基の数

ビニル系重合体の架橋性シリル基(加水分解性シリル基)の数は、特に限定されないが、組成物の硬化性、及び硬化物の物性の観点から、分子中に平均して1個以上有することが好ましく、より好ましくは1. 1個以上4. 0以下、さらに好ましくは1. 2個以上3. 5個以下である。

架橋性シリル基の位置

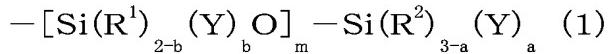
本発明の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物にゴム的な性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性官能基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての架橋性官能基を分子鎖末端に有するものである。

[0078] 上記架橋性シリル基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に開示されている。しかしながらこれらの方
法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合
体は、架橋性シリル基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、Mw/Mn
で表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有し
ている。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合
で分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得る場合には、上記「リビ
ングラジカル重合法」を用いることが好ましいが、分子量分布の狭い重合体に特定す
るものではない。

以下にこれらの官能基について説明する。

[0079] 架橋性シリル基

本発明の架橋性シリル基としては、一般式(1)；

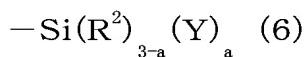


{式中、 R^1 、 R^2 は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}$ —(R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 a は0、1、2、または3を、また、 b は0、1、または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

で表される基があげられる。

[0080] 加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシリルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。アルコキシ基の中では炭素数の少ないものの方が反応性が高く、メトキシ基>エトキシ基>プロポキシ基…の順に反応性が低くなり、目的や用途に応じて選択できる。

[0081] 加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式(6)



(式中、 R^2 、 Y は前記と同じ、 a は1～3の整数)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

なお、特に限定はされないが、硬化性を考慮するとaは2個以上が好ましい。

[0082] このような架橋性シリル基を有するビニル系重合体は珪素原子1つあたり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性珪素基を有する重合体が用いられることが多いが、接着剤の用途等や低温で使用する場合等、特に非常に速い硬化速度を必要とする場合、その硬化速度は充分ではなく、また硬化後の柔軟性を出したい場合には、架橋密度を低下させる必要があり、そのため架橋密度が充分でないためにべたつき(表面タック)があることもあった。その際には、aが3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)であるのが好ましい。

[0083] また、aが3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)は2個のもの(例えばジメトキシ官能基)よりも硬化が速いが、貯蔵安定性や力学物性(伸び等)に関しては2個のものの方が優れている場合がある。硬化性と物性バランスをとるために、2個のもの(例えばジメトキシ官能基)と3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)を併用してもよい。

[0084] 例えば、Yが同一の場合、aが多いほどYの反応性が高くなるため、Yとaを種々選択することにより硬化性や硬化物の機械物性等を制御することが可能であり、目的や用途に応じて選択できる。また、aが1個のものは鎖延長剤として架橋性シリル基を有する重合体、具体的にはポリシロキサン系、ポリオキシプロピレン系、ポリイソブチレン系からなる少なくとも1種の重合体と混合して使用できる。硬化前に低粘度、硬化後に高い破断時伸び性、低ブリード性、表面低汚染性、優れた塗料密着性を有する組成物とすることが可能である。

[0085] 架橋性シリル基の導入法

以下に、本発明のビニル系重合体への架橋性シリル基の導入法について説明するが、これに限定されるものではない。

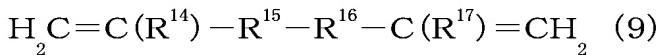
まず、末端官能基変換により架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基を導入する方法について記述する。これらの官能基はお互いに前駆体となりうるので、架橋性シリル基から溯る順序で記述していく。

[0086] 架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては、
(A) アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法

- (B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基を有する化合物のような、水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法
- (C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法
- (D) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法
- (E) 反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法;などが挙げられる。

[0087] (A) の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られる。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(9)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



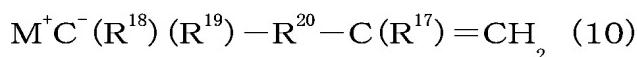
(式中、 R^{14} は水素またはメチル基を示し、 R^{15} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、または $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基を示し、 R^{16} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 R^{17} は水素、または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

[0088] (A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

[0089] (A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

[0090] (A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(10)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

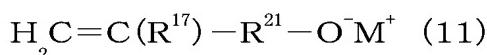


(式中、R¹⁷は上記に同じ、R¹⁸、R¹⁹はともにカルバニオンC⁻を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基、またはフェニル基を示す。R²⁰は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。M⁺はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す)

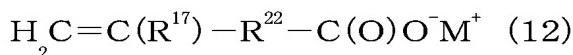
R¹⁸、R¹⁹の電子吸引基としては、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNの構造を有するものが特に好ましい。

[0091] (A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、かかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

[0092] (A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、R¹⁷、M⁺は上記に同じ。R²¹は炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

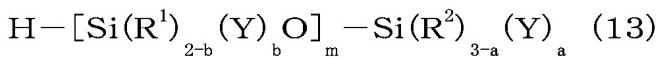


(式中、R¹⁷、M⁺は上記に同じ。R²²は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基

で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)
などが挙げられる。

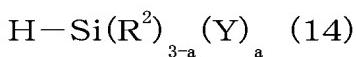
- [0093] 上述の反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。
- [0094] またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、
- (A－g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。
- (A－h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。
- (A－i) (メタ)アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。
- (A－j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法; 等が挙げられる。
- [0095] 本発明では(A－a) (A－b)のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A－b)の方法がさらに好ましい。
- [0096] 反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A－f)の方法がさらに好ましい。
- [0097] また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表

的なものを示すと、一般式(13)で示される化合物が例示される。



{式中、R¹、R²は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または(R')₃SiO—(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹またはR²が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、a+mb \leq 1であることを満足するものとする。}

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式(14)



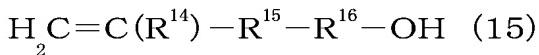
(式中、R²、Y、aは前記に同じ)

で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

[0098] 上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金—オレフィン錯体、白金(0)—ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂・H₂O、NiCl₂、TiCl₄等が挙げられる。

[0099] (B)および(A-g)～(A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のようない方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

[0100] (B-a)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(15)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

[0101] (B-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

[0102] (B-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

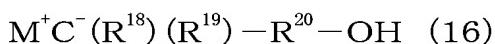
(B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示される過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

。

(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

[0103] (B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(16)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

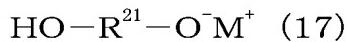


(式中、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、は上記に同じ)

R¹⁸、R¹⁹の電子吸引基としては、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNの構造を有するものが特に好ましい。

[0104] (B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、かかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

[0105] (B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えは一般式(17)あるいは(18)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



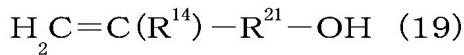
(式中、 R^{21} および M^+ は前記に同じ)



(式中、 R^{22} および M^+ は前記に同じ)

(B-j) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

このような化合物としては特に限定されないが、一般式(19)に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{14} および R^{21} は上述したものと同様である。)

上記一般式(19)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

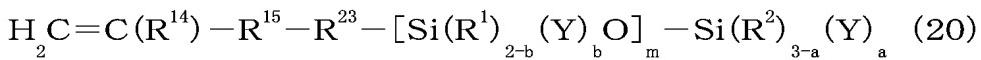
[0106] 本発明では(B-a)～(B-e)及び(B-j)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(B-b)の方法がさらに好ましい。

[0107] 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(B-i)の方法がさらに好ましい。

[0108] また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基

を有する化合物としては、例えば γ -イソシアナートプロピルトリメキシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジメキシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

- [0109] (C)の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルジメキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのような、下記一般式(20)で示すものが挙げられる。

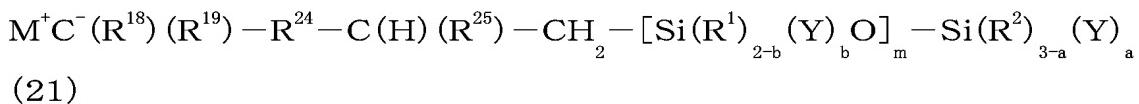


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^{14} 、 R^{15} 、 Y 、 a 、 b 、 m は上記に同じ。 R^{23} は、直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

- [0110] (D)の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

- [0111] (E)の方法で用いられる、上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式(21)で示すものが挙げられる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^{18} 、 R^{19} 、 Y 、 a 、 b 、 m 、は前記に同じ。 R^{24} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 R^{25} は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10

のアルキル基を示す。)

R¹⁸、R¹⁹の電子吸引基としては、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNの構造を有するものが特に好ましい。

[0112] <複数のビニル系重合体の使用>

上記したビニル系重合体は一種のみ使用することもでき、2種以上のビニル系重合体を組み合わせて使用することもできる。一種のみ使用する場合は、分子量5,000～50,000で架橋性シリル基の数が1.2～3.5個のビニル重合体を使用することが好ましい。2種以上のビニル系重合体を組み合わせる場合は第一の重合体は分子量5,000～50,000で架橋性シリル基の数が1.2～3.5個のビニル重合体であって、第2の重合体は架橋性シリル基の数が少ない重合体とすると、高い破断時伸び性、低ブリード性、表面低汚染性、優れた塗料密着性を有する硬化物を得ることができる。また、第2の重合体の分子量をより小さく設定することにより、組成物の粘度を低下させることができる。低分子量成分となる重合体の好ましい分子量は10,000未満、さらには5,000未満であり、好ましい架橋性シリル基の数は1.2未満、さらには1以下である。また、さらに粘度を低下させることができるので分子量分布は1.8未満が好ましい。架橋性官能基を有し分子量分布が1.8以上のビニル系重合体と片末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を添加すると低粘度化効果が顕著である。

[0113] このような低分子量で架橋性シリル基の数が少ない重合体として次のような製法で得られる片末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を使用することが確実に架橋性シリル基を導入できるので好ましい。

[0114] 片末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体は、重合体末端に架橋性シリル基を1分子あたりほぼ1個有するものである。前記のリビングラジカル重合法、特に、原子移動ラジカル重合法を用いることが、高い割合で分子鎖末端に架橋性シリル基を有し、分子量分布が1.8未満で分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体が得られるので好ましい。

[0115] 片末端に架橋性シリル基を導入する方法については、例えば、下記に示す方法を使用することができる。なお、末端官能基変換により架橋性シリル基、アルケニル基、

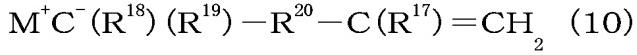
水酸基を導入する方法において、これらの官能基はお互いに前駆体となりうるので、架橋性シリル基を導入する方法から溯る順序で記述する。

- (1) アルケニル基を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法、
 - (2) 水酸基を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体に、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を併せ持つ化合物を反応させる方法、
 - (3) 反応性の高い炭素－ハロゲン結合を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体に、一分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法、
- などがあげられる。

[0116] (1) の方法で用いるアルケニル基を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体は種々の方法で得られる。以下に製造方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

- (1-1) 反応性の高い炭素－ハロゲン結合を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

[0117] (1-2) 反応性の高い炭素－ハロゲン結合を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体に、一般式(10)にあげられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



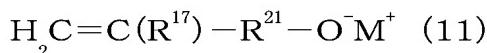
(式中、 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{20} は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 R^{17} は水素、または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基を示す。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す)

R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有する

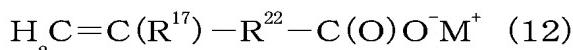
ものが特に好ましい。

[0118] (1-3) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、かかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

[0119] (1-4) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} 、 M^+ は前記に同じ。 R^{21} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^{17} 、 M^+ は前記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

などがあげられる。

[0120] 上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

[0121] またアルケニル基を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体は、水酸基を分子鎖末端に少なくとも1個有する重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。

水酸基を分子鎖末端に少なくとも1個有する重合体の水酸基に、

(1-5) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法、

(1-6) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法、

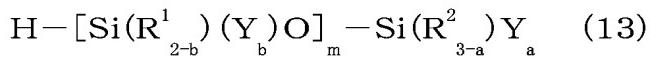
(1-7) (メタ)アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法、

(1-8) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法、

などがあげられる。

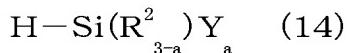
[0122] 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を1分子当たり1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系単量体をラジカル重合(原子移動ラジカル重合)することにより得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を分子鎖末端に1分子当たり1個有する重合体を用いることが好ましい。

[0123] また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式(13)で示される化合物が例示される。



(式中、R¹、R²、Y、a、b、mは前記に同じ。R¹またはR²が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ただし、a+mb≥1であることを満足するものとする。)

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式(14)



(式中、R²、Y、aは前記に同じ)

で示される架橋性シリル基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

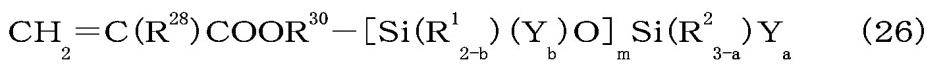
[0124] 上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外

の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等があげられる。

- [0125] 片末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、好ましくは分子量分布が1.8未満の重合体、の使用量としては、ビニル系重合体100重量部に対し、モジュラス、伸びの点から5～400重量部であることが好ましい。
- [0126] 2種以上のビニル系重合体を組み合わせて使用する第2の態様として、分子量分布が1.8以上のビニル重合体と分子量分布が1.8未満のビニル重合体を組み合わせて使用することもできる。分子量分布が1.8以上のビニル重合体は架橋性ケイ素基を有していてもよいが架橋性ケイ素基を有するほうが耐候性や接着強度、破断時強度がより向上するので好ましい。また、組成物の硬化物の引裂き強度の改善が期待できる。第1の重合体として使用する、分子量分布が1.8以上のビニル系重合体や第2の重合体として使用する、分子量分布が1.8未満のビニル系重合体の主鎖としては、すでに述べたビニル系モノマーに起因する重合体を使用することができ、両重合体ともアクリル酸エステル系重合体が好ましい。
- [0127] 分子量分布が1.8以上のビニル系重合体は、通常のビニル重合の方法、例えば、ラジカル反応による溶液重合法により得ることができる。重合は、通常、前記の単量体およびラジカル開始剤や連鎖移動剤等を加えて50～150°Cで反応させることにより行われる。この場合一般的に分子量分布は1.8以上のものが得られる。
- [0128] 前記ラジカル開始剤の例としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリック)アシッド、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、アゾビスイソ酪酸アミジン塩酸塩、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)などのアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-tert-ブチルなどの有機過酸化物系開始剤があげられるが、重合に使用する溶媒の影響を受けない、爆発等の危険性が低いなどの点から、アゾ系開始剤の使用が好ましい。
- [0129] 連鎖移動剤の例としては、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルトリメチキシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメチキシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシラン、 γ -メルカプト

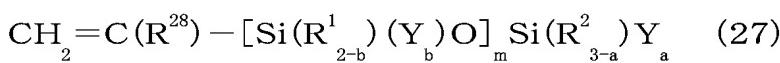
プロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプタン類や含ハロゲン化合物等があげられる。

- [0130] 重合は溶剤中で行なってもよい。溶剤の例としては、エーテル類、炭化水素類、エステル類などの非反応性の溶剤が好ましい。
- [0131] 架橋性シリル基を導入する方法としては、例えば、重合性不飽和結合と架橋性シリル基とを併せ持つ化合物を(メタ)アクリル酸エステル单量体単位と共に重合させる方法があげられる。重合性不飽和結合と架橋性シリル基とを併せ持つ化合物としては、一般式(26)：



(式中、 R^{28} は前記に同じ。 R^{30} は炭素数1～6の2価のアルキレン基を示す。 R^1 , R^2 , Y , a , b , m は前記と同じ。)

または一般式(27)：



(式中、 R^{28} , R^1 , R^2 , Y , a , b , m は前記と同じ。)

で表される单量体、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の γ -メタクリロキシプロピルポリアルコキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の γ -アクリロキシプロピルポリアルコキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルキルポリアルコキシシランなどがあげられる。また、メルカプト基と架橋性シリル基とを併せ持つ化合物を連鎖移動剤に用いると重合体末端に架橋性シリル基を導入することができる。そのような連鎖移動剤としては、例えば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプタン類があげられる。

- [0132] 架橋性官能基を有し分子量分布が1.8以上のビニル系重合体は、GPC測定によるポリスチレン換算での数平均分子量が500～100,000のものが取り扱いの容易さ

の点から好ましい。さらに1, 500～30, 000のものが硬化物の耐候性、作業性が良好であることからより好ましい。

[0133] <<硬化性組成物>>

本発明の硬化性組成物においては、硬化触媒や硬化剤が添加されることが多い。また、目的とする物性に応じて、各種の配合剤を添加しても構わない。

[0134] <硬化触媒・硬化剤>

架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体(II)の硬化触媒・硬化剤

架橋性シリル基を有する重合体(I)は、従来公知の各種縮合触媒の存在下、あるいは非存在下にシロキサン結合を形成することにより架橋、硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

[0135] このような縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノエート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等のジアルキル錫ジカルボキシレート類、例えば、ジブチル錫ジメキシド、ジブチル錫ジフェノキシド等のジアルキル錫アルコキシド類、例えば、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジエチルアセトアセテートなどのジアルキル錫の分子内配位性誘導体類、例えば、ジブチル錫オキシドやジオクチル錫オキシド等のジアルキル錫オキシドと例えば、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、メチルマレエート等のエステル化合物との反応物、例えば、ジブチル錫ビストリエトキシシリケート、ジオクチル錫ビストリエトキシシリケート等のジアルキル錫オキシドシリケート化合物との反応物、およびこれらジアルキル錫化合物のオキシ誘導体(スタノキサン化合物)等の4価のスズ化合物類;例えば、オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫、フェルザチック酸スズ等の2価のスズ化合物類、あるいはこれらと後述のラウリルアミン等のアミン系化合物との反応物および混合物;例えば、モノブチル錫ト

リスオクトエートやモノブチル錫トリイソプロポキシド等のモノブチル錫化合物やモノオクチル錫化合物等のモノアルキル錫類;例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、イソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセテート)等のチタン酸エステル類;アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類;カルボン酸ビスマス、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸鉛、カルボン酸バナジウム、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸セリウム、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸亜鉛、カルボン酸アルミニウム等のカルボン酸(2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、オレイン酸、ナフテン酸等)金属塩、あるいはこれらと後述のラウリルアミン等のアミン系化合物との反応物および混合物;ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムトリプトキシアセチルアセトナート、ジプトキシジルコニウムジアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナートビス(エチルアセトアセテート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類;メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシリルアミン等の脂肪族第一アミン類;ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二アミン類;トリアミルアミン、トリヘキシリルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三アミン類;トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類;ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類;および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシリルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミ

ン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩; ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物; 過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂; 過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物; γ -アミノプロピルトリメタキシリラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシリラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシリラン、 γ -アミノプロピルメチルジメタキシリラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシリラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルトリメタキシリラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシリラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシリラン、 γ -ウレイドプロピルトリメタキシリラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメタキシリラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメタキシリラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシリラン等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシリラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシリラン、アミノシリル化シリコーン等のアミノ基を有するシリランカップリング剤; 等のシリノール縮合触媒、さらにはフェルザチック酸等の脂肪酸や有機酸性リン酸エステル化合物等他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシリノール縮合触媒等が例示できる。

[0136] 酸性触媒の有機酸性リン酸エステル化合物としては、 $(CH_3O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(CH_3O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_2H_5O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_2H_5O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_3H_7O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_3H_7O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_4H_9O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_4H_9O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_8H_{17}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_{10}H_{21}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_{10}H_{21}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_{13}H_{27}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_{13}H_{27}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_{16}H_{33}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_{16}H_{33}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(HO-C_6H_5)_2-P(=O)(-OH)$

$\text{H}_{12}\text{O})_2\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{HO}-\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{HO}-\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O})-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $[(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{O}]_2\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $[(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{O}]_2\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $[(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_2\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $[(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_2\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ などがあげられるが、例示物質に限定されるものではない。

[0137] これら有機酸類とアミンの併用系は、触媒活性が高くなるため、使用量を減少できる観点でより好ましい。有機酸とアミン併用系の中では、酸性リン酸エステルとアミン、有機カルボン酸とアミン、特に有機酸性リン酸エステルとアミン、脂肪族カルボン酸とアミンの併用系は、触媒活性がより高く、速硬化性の観点で好ましい。

[0138] これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この縮合触媒の配合量は、架橋性シリル基を有する重合体100部(重量部、以下同じ)に対して0.01～20部程度が好ましく、0.5～5部が更に好ましい。シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。なお、特に限定はされないが、錫系硬化触媒が硬化性を制御し易い点で好ましい結果を与える。

[0139] 特に限定はされないが、後述のような1成分系組成物にする際には、硬化速度や組成物の貯蔵安定性などの面から、錫系硬化触媒の場合、4価錫が好ましいが、2価錫と有機アミンの組み合わせや非錫化合物も使用できる。

[0140] また、特に限定はされないが、サイディングボード用シーリング剤等の用途に用いる際には、1成分系、2成分系問わず、硬化物が応力緩和し易いことから、被着体にダメージを与えない、接着界面での剥離が起き難いなどの面から、4価錫が好ましい。

[0141] 近年、環境問題に焦点が当てられ、錫系触媒が嫌われることもあるが、その様な場合にはカルボン酸ビスマスやカルボン酸チタン等他の非錫系触媒を選択しても良い。

また、本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、アミン系化合物と同様に、上記のアミノ基を有するシランカップリング剤を助触媒として使

用することも可能である。このアミノ基含有シランカップリング剤は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基(以下加水分解性シリル基という)及びアミノ基を有する化合物であり、この加水分解性基として既に例示した基を挙げることができるが、メトキシ基、エトキシ基等が加水分解速度の点から好ましい。加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。

[0142] これらのアミン化合物の配合量は、架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して0.01～50重量部程度が好ましく、更に0.1～20重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が充分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が30重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎる場合があり、作業性の点から好ましくない。

これらのアミン化合物は、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

[0143] 更に、アミノ基やシラノール基をもたないケイ素化合物を助触媒として添加しても構わない。これらのケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等が好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。

[0144] このケイ素化合物の配合量は、架橋性シリル基を有する重合体100部に対して0.01～20部程度が好ましく、0.1～10部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

[0145] なお、硬化触媒・硬化剤の種類や添加量は目的や用途に応じて本発明の硬化性や機械物性等を制御することが可能である。また、架橋性シリル基を有する重合体のシリル基の反応性によっても硬化触媒・硬化剤の種類や添加量を変えることが可能であり、反応性が高い場合は0.01～1部の少量の範囲で充分硬化させることが可能

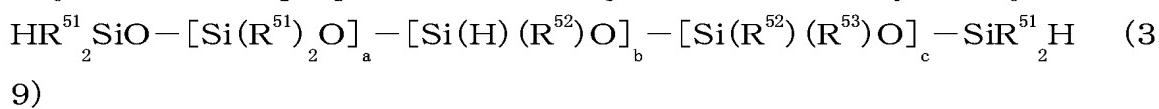
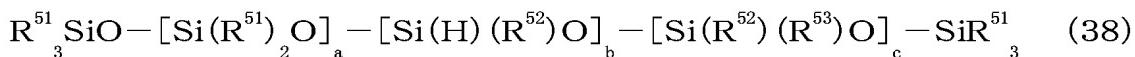
である。

[0146] 硬化触媒・硬化剤の種類や添加量は、本発明のビニル系重合体のYの種類とaの数によって選択することが可能であり、目的や用途に応じて本発明の硬化性や機械物性等を制御することが可能である。Yがアルコキシ基である場合、炭素数の少ない方が反応性が高く、またaが多い方が反応性が高いため少量で充分硬化させることができある。

[0147] 架橋性アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体(II)の硬化触媒・硬化剤

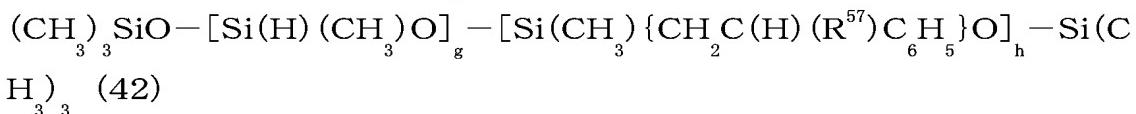
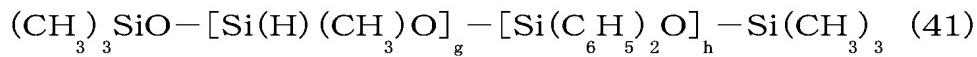
アルケニル基を用いて架橋させる場合は、限定はされないが、ヒドロシリル基含有化合物を硬化剤とし、ヒドロシリル化触媒を用いてヒドロシリル化反応により架橋させることが好ましい。

[0148] ヒドロシリル基含有化合物としては、アルケニル基を有する重合体と架橋により硬化できるヒドロシリル基含有化合物であれば特に制限はなく、各種のものを用いることができる。例えば、一般式(38)または(39)で表される鎖状ポリシロキサン；



(式中、R⁵¹およびR⁵²は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、R⁵³は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。aは0≤a≤100、bは2≤b≤100、cは0≤c≤100を満たす整数を示す。)

これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも(メタ)アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式(41)、(42)で表される鎖状シロキサンや、環状シロキサンが好ましい。



(式中、R⁵⁷は水素またはメチル基を示す。gは2≤g≤100、hは0≤h≤100の整数を示す。C₆H₅はフェニル基を示す。)

ヒドロシリル基含有化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式(38)から(44)に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペントジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジェチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

- [0149] 上記一般式(38)から(44)に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。
- [0150] 重合体と硬化剤は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべつつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。
- [0151] 重合体と硬化剤との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。
- [0152] ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、

m—クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4—ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸—t—ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ—2—エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1—ジ(t—ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1—ジ(t—ブチルペルオキシ)—3, 3, 5—トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

[0153] また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金—オレフィン錯体、白金(0)—ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiC_{1_4} 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(メタ)アクリル系重合体(I)のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。

[0154] 貯蔵安定性と硬化性のバランスをとるために硬化調整剤を配合してもよい。配合できる硬化調整剤としては、脂肪族不飽和結合を含む化合物が挙げられる。例えば、アセチレンアルコール類が例示され、貯蔵安定性と硬化性のバランスのとれたアセチレンアルコールの例としては、2—フェニル—3—ブチン—2—オール、1—エチニル—1—シクロヘキサノール、3, 5—ジメチル—1—ヘキシン—3—オール、3—メチル—1—ヘキシン—3—オール、3—エチル—1—ペンチン—3—オール、2—メチル—3—ブチン—2—オール、3—メチル—1—ペンチン—3—オール等があげられる。

[0155] アセチレンアルコール類以外の高温での貯蔵安定性を改良する脂肪族不飽和結合を含む化合物としては、エン—イン化合物、シラン化合物、ポリシロキサン化合物、オレフィン系化合物、酢酸ビニル等のオレフィン系アルコールの脂肪族カルボン酸エステル、テトラビニルシロキサン環状体、2—ペンテンニトリルなどの脂肪族不飽和結合を含むニトリル類、アルキルアセチレンジカルボキシレート、マレイン酸エステル、

ジオルガノフマレート等が例示される。

- [0156] 硬化性調整剤の使用量としては、任意に選ぶことができるが、上記ヒドロシリル化触媒に対して、2～10000モル当量の範囲で用いることが好ましい。硬化性調整剤は単独で用いてもよく、また、2種以上を併用してもよい。
- [0157] 硬化温度については特に制限はないが、一般に0°C～200°C、好ましくは30°C～150°C、さらに好ましくは80°C～150°Cで硬化させるのがよい。
- [0158] <脱水剤>
- 硬化性組成物は、作製する際の水分等によって、その貯蔵している間に増粘、ゲル化が進み、使用する際の作業性に難が生じたり、また、その増粘、ゲル化が進んだ硬化性組成物を使用することにより、硬化後の硬化物の物性が低下して、本来の目的であるシール性等を損なったりする問題が生じことがある。つまり硬化性組成物の貯蔵安定性が問題となることがある。
- [0159] この硬化性組成物の貯蔵安定性を改良するには、硬化性組成物に、共沸脱水により含水量を減らす方法がある。例えば、水に対して極小共沸点を有する揮発性有機化合物を0.1～10重量部程度添加し、均一に混合した後、50～90°C程度に加熱し真空ポンプで吸引しながら水ー有機化合物の共沸組成物を形骸に取出す方法が挙げられる。水に対して極小共沸点を有する揮発性有機化合物としては塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン等のハロゲン化物；エタノール、アリルアルコール、1-プロパノール、ブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；メチルエチルケトン、3-メチル-2-ブタノン等のケトン類；エチルエーテル、イソプロピルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類等が例示できる。しかしながら、この方法は脱揮操作が入るため、揮発性の他の配合剤に対する工夫が必要となったり、共沸させる揮発性有機化合物の処理、回収等が必要になったりする。そのため、以下の脱水剤を添加する方が好ましいことがある。
- [0160] 上述の様に、本発明の組成物には、貯蔵安定性を改良する目的で組成物中の水分を除去するための脱水剤を添加することができる。脱水剤としては、例えば、5酸化リンや炭酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウム(無水ボウ硝)、モレキュラーシーブス等の

無機固体等が挙げられる。これらの固体脱水剤でも構わないが、添加後の液性が酸性や塩基性に傾いて逆に縮合し易く貯蔵安定性が悪くなったり、固体を後で取り除くなどの作業性が悪くなったりすることもあるため、後述の、液状の加水分解性のエステル化合物が好ましい。加水分解性のエステル化合物としては、オルトキ酸トリメチル、オルトキ酸トリエチル、オルトキ酸トリプロピル、オルトキ酸トリブチル等のオルトキ酸トリアルキルや、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルト酢酸トリプロピル、オルト酢酸トリブチル等のオルト酢酸酸トリアルキル等、およびそれらの化合物から成る群から選ばれるものが挙げられる。

[0161] それ以外の加水分解性のエステル化合物としては、更に、式 $R_{4-n}SiY_n$ （式中、Yは加水分解可能な基、Rは有機基で官能基を含んでいても含まなくともよい。nは1～4の整数であり、好ましくは3または4である）で示される加水分解性有機シリコン化合物が挙げられ、その具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、オルトケイ酸テトラメチル（テトラメトキシシランないしはメチルシリケート）、オルトケイ酸テトラエチル（テトラエトキシシランないしはエチルシリケート）、オルトケイ酸テラプロピル、オルトケイ酸テラブチル等のシラン化合物またはこれらの部分加水分解縮合物、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のシランカップリング剤、またはこれらの部分加水分解縮合物等が挙げられる。これらの中から1種または2種以上併用して配合することができる。

[0162] 貯蔵安定性改良剤の使用量としては、ビニル系重合体100重量部に対し、0.1～30重量部、好ましくは0.3～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部である。なお、これらの貯蔵安定性改良剤を添加する際には硬化性組成物を無水の状態にしてから行なうのが好ましいが、水分を含んだままの状態で添加しても構わない。

[0163] <接着性付与剤>

本発明の組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。接着付与剤を添加すると、外力により目地幅等が変動することによって、シーリング材がサイディングボード等の被着体から剥離する危険性をより低減することができる。また、場合によっては接着性向上の為に用いるプライマーの使用の必要性がなくなり、施工作業の簡略化が期待される。シランカップリング剤の具体例としてはアミノ基や、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等の官能基をもったシランカップリング剤が例示でき、その具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメチシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメチシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメチシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメチシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメチシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメチシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメチシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメチシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメチシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメチシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメチシラン、ビニルトリエトキシ

シラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン等のポリスルファン類等を挙げることができる。また、上記のアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類とアクリルオキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類とイソシアネート基含有シラン類との反応物も使用できる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、ブロックイソシアネートシラン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。また、上記のアミノ基含有シラン類と例えばメチルイソブチルケトン等のケトン化合物との反応によって得られるケチミン化合物等もシランカップリング剤として用いることができる。

[0164] 本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、架橋性シリル基を有する重合体100部に対し、0.1～20部の範囲で使用される。特に、0.5～10部の範囲で使用するのが好ましい。本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

[0165] シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン、ポリスチレン-ポリイソプレン/ブタジエン共重合体-ポリスチレン、ポリスチレン-ポリエチレン/プロピレン共重合体-ポリスチレン、ポリスチレン-ポリイソブテン-ポリスチレン等の直鎖状または分岐状のブロック共重合体、アルキルスルfonyl酸エステル、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げら

れる。エポキシ樹脂は上記のアミノ基含有シラン類と反応させて使用することができる。

[0166] 上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。特に限定はされないが、接着性、特にオイルパンなどの金属被着面に対する接着性を向上させるために、上記接着性付与剤の中でもシランカップリング剤を0.1～20重量部、併用することが好ましい。

[0167] 接着性付与剤の種類や添加量は、本発明のビニル系重合体のYの種類とaの数によって選択することが可能であり、目的や用途に応じて本発明の硬化性や機械物性等を制御することが可能である。特に硬化性や伸びに影響するためその選択には注意が必要である。

[0168] <可塑剤>

本発明の硬化性組成物には、各種可塑剤を必要に応じて用いても良い。可塑剤を後述する充填材と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填材を混合できたりするためより有利となるが、必ずしも添加しなければならないものではない。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、ポリテトラメチレングリコール等のポリ

エーテルポリオール、これらポリエーテルポリオールの水酸基の片末端または両末端もしくは全末端をアルキルエステル基またはアルキルエーテル基などに変換したアルキル誘導体等のポリエーテル類;エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル、E-PS等のエポキシ基含有可塑剤類;セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、タル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類;アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等が挙げられる。

[0169] なかでも数平均分子量500～15,000の重合体である高分子可塑剤は、添加することにより、該硬化性組成物の粘度やスランプ性および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できるとともに、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキッド塗料を塗布した場合の乾燥性(塗装性ともいう)を改良できる。なお、限定はされないがこの高分子可塑剤は、官能基を有しても有しなくても構わない。

[0170] 上記で高分子可塑剤の数平均分子量は、500～15,000と記載したが、好ましくは800～10,000であり、より好ましくは1,000～8,000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、アルキッド塗装性が改善できない。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

[0171] これらの高分子可塑剤の中ではポリエーテル系可塑剤と(メタ)アクリル系重合体可塑剤が高伸び特性あるいは高耐候性の点から好ましい。アクリル系重合体の合成法は、従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマー等を挙げることができる。後者のアクリル系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法(USP4414370、特開昭59-6207、特公平5-58005、特開平1-313522、USP5010166)にて作製されるため本発明の目的にはより好ましい。その例としては特に限定されないが例えば東亜合成品のARUFON UPシリーズ(UP-1000、UP-1110、UP-2000、UP-2130)(SGOと呼ばれる)等が挙げられる(防水ジ

ヤーナル2002年6月号参照)。勿論、他の合成法としてリビングラジカル重合法をも挙げることができる。この方法によれば、その重合体の分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことから好ましく、更には原子移動ラジカル重合法がより好ましいが、これに限定されるものではない。

- [0172] 高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、粘度の点から狭いことが好ましく、1.8未満が好ましい。1.7以下がより好ましく、1.6以下がなお好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。
- [0173] なお、粘度の点から言えば、主鎖に分岐構造を有する方が同一分子量では粘度が低くなるので好ましい。上述の高温連続重合法はこの例として挙げられる。
- [0174] 上記高分子可塑剤を含む可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、必ずしも必要とするものではない。また必要によっては高分子可塑剤を用い、物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤を更に併用しても良い。また、例えば、本発明のビニル系重合体と架橋性官能基を有する重合体任意成分の一つであるポリエーテル系重合体とを混合した組成物の場合には、混合物の相溶性の点から、フタル酸エステル類、アクリル系重合体が特に好ましい。
なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。
- [0175] 可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは20～100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しにくく、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する傾向がある。
- [0176] <充填材>
本発明の硬化性組成物には、各種充填材を必要に応じて用いて良い。充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、シリカ(ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、非晶質球形シリカ等)、カーボンブラックのような補強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、

フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスバルーン、ガラスミクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機ミクロバルーン、PVC粉末、PMMA粉末など樹脂粉末などの充填材；石綿、ガラス繊維およびガラスファイラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填材等が挙げられる。

- [0177] これら充填材のうちでは沈降性シリカ、ヒュームドシリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。
- [0178] 特に、これら充填材で透明性または強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、結晶性シリカ、溶融シリカ、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。これらは透明建築用シーラント、透明DIY接着剤等に好適である。なかでも、比表面積(BET吸着法による)が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、通常 $50\sim400\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim300\text{m}^2/\text{g}$ 程度の超微粉末状のシリカが好ましい。またその表面が、オルガノシランやオルガノシラザン、ジオルガノシクロポリシリキサン等の有機ケイ素化合物で予め疎水処理されたシリカが更に好ましい。
- [0179] 補強性の高いシリカ系充填材のより具体的な例としては、特に限定されないが、ヒュームドシリカの1つである日本アエロジル社のアエロジルや、沈降法シリカの1つである日本シリカ社工業のNipsil等が挙げられる。平均粒径は 1nm 以上 30μ 以下のシリカが使用できる。特にヒュームドシリカについては、一次粒子の平均粒径 1nm 以上 5Onm 以下のヒュームドシリカを用いると、補強効果が特に高いのでより好ましい。なお、本発明における平均粒径とは、篩い分け法による。具体的には、粉体を各種の目開きの篩(マイクロシーブ等)で分級し、測定に供した粉体の全重量の50重量%が通過した篩の目開きに相当する値(重量平均粒径)で定義されるものである。充填剤で補強された組成物は即固定性に優れ、自動車ガラスグレージング接着に好適である。
- 透明性はPMMA粉末など樹脂粉末などを充填材に用いることによっても得ることができる。
- [0180] また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸

カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。炭酸カルシウムの形状は立方形非立方形、不定形等各種の形状が使用できる。

- [0181] 更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹼、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホン酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1~20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1~5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。
- [0182] 特に限定はされないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチクソ性や硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性等の改善効果を特に期待する場合には膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

- [0183] 一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や增量、コストダウン等を目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。
- [0184] 重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク(白亜)、大理石、石灰石などを機械的に粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いために好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましく、 $2.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。比表面積が $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や增量のみを目的とする場合などはこの限りではない。
- [0185] なお、比表面積の値とは、測定方法としてJIS K 5101に準じて行なった空気透過法(粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。)による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器SS-100型を用いるのが好ましい。
- [0186] これらの充填材は目的や必要に応じて単独で併用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に限定はされないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上の重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大いに期待できる。
- [0187] 充填材を用いる場合の添加量は、架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して、充填材を5～1,000重量部の範囲で使用するのが好ましく、20～500重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40～300重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、1,000重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用しても良いし、2種以

上併用しても良い。

[0188] なお、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等は多量に添加すると本発明の透明性を妨げ、不透明な硬化物となってしまう恐れがあるので注意が必要である。

[0189] <微小中空粒子>

また、更に、物性の大きな低下を起こすことなく軽量化、低コスト化を図ることを目的として、本発明の透明性を妨げない範囲で、微小中空粒子をこれら補強性充填材に併用しても良い。

[0190] このような微少中空粒子(以下バルーンという)は、特に限定はされないが、「機能性フィラーの最新技術」(CMC)に記載されているように、直径が1mm以下、好ましくは $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の無機質あるいは有機質の材料で構成された中空体が挙げられる。特に、真比重が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である微少中空体を用いることが好ましく、更には $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である微少中空体を用いることが好ましい。

[0191] 前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バルーンには、シラスバルーン、パーライト、ガラス(シリカ)バルーン、フライッシュバルーン等が、非珪酸系バルーンには、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示できる。これらの無機系バルーンの具体例として、シラスバルーンとしてイヂチ化成製のワインライト、三機工業製のサンキライト、ガラス(シリカ)バルーンとして富士シリシア化学のフジバルーン、日本板硝子製のカルーン、住友スリーエム製のセルスターZ-28、EMERSON&CUMING製のMICRO BAL LOON、PITTSBURGE CORNING製のCELAMIC GLASSMODULES、3M製のGLASS BUBBLES、旭硝子製のQ-CEL、太平洋セメント製のE-SPH ERES、フライッシュバルーンとして、PFAMARKETING製のCEROSPHERE S、FILLITE U. S. A製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電工製のBW、ジルコニアバルーンとしてZIRCOA製のHOLLOW ZIRCONIUM SPHEES、カーボンバルーンとして呉羽化学製クレカスフェア、GENERAL TECHNOLOGIES製カーボスフェアが市販されている。

- [0192] 前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバルーンが例示でき、熱硬化性のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性バルーンにはサンバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレンーアクリル系バルーンが例示できる。また、架橋した熱可塑性樹脂のバルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバルーンでも良く、発泡剤を含むものを配合後に発泡させてバルーンとしても良い。
- [0193] これらの有機系バルーンの具体例として、フェノールバルーンとしてユニオンカーバイド製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOONS、エポキシバルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES、尿素バルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES VF-O、サンバルーンとしてDOW CHEMICAL製のSARAN MICROSPHERES、日本フィラメント製のエクスパンセル、松本油脂製薬製のマツモトマイクロスフェア、ポリスチレンバルーンとしてARC O POLYMERS製のDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE、BASF WYANDOTE製のEXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS、架橋型スチレンーアクリル酸バルーンには日本合成ゴム製のSX863(P)が、市販されている。
- [0194] 上記バルーンは単独で使用しても良く、2種類以上混合して用いても良い。さらに、これらバルーンの表面を脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸リグニン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ポリプロピレングリコール等で分散性および配合物の作業性を改良するために処理したものも使用することができる。これらの、バルーンは配合物の硬化前では切れ性等の作業性改善、硬化後では柔軟性および伸び・強度を損なうことなく、軽量化させることによるコストダウン、さらには表面のつや消し、スペッタ等意匠性付与等のために使用される。
- [0195] バルーンの含有量は、特に限定されないが架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して、好ましくは0.1～50部、更に好ましくは0.1～30部の範囲で使用できる。この量が0.1部未満では軽量化の効果が小さく50部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低下が認められることがある。またバルーンの比重が0.1以上の場合は3～50部、更に好ましくは5～30部が好ましい。

[0196] <物性調整剤>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。

物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシリコサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0197] <シラノール含有化合物>

本発明の硬化性組成物には、硬化物の物性を変える等の必要に応じてシラノール含有化合物を添加しても良い。シラノール含有化合物とは、分子内に1個のシラノール基を有する化合物、及び／又は、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物のことをいう。これらは一方のみを用いてもよいし、両化合物を同時に用いてもよい。

[0198] シラノール含有化合物の一つである分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、特に限定されず、下記に示した化合物、

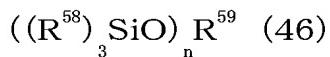
$(CH_3)_3SiOH$ 、 $(CH_3CH_2)_3SiOH$ 、 $(CH_3CH_2CH_2)_3SiOH$ 、 $(n-Bu)_3SiOH$ 、 $(sec-Bu)_3SiOH$ 、 $(t-Bu)_3SiOH$ 、 $(t-Bu)Si(CH_3)_2OH$ 、 $(C_5H_{11})_3SiOH$ 、 $(C_6H_{13})_3SiOH$ 、 $(C_6H_5)_3SiOH$ 、 $(C_6H_5)_2Si(CH_3)OH$ 、 $(C_6H_5)_2Si(CH_3)_2OH$ 、 $(C_6H_5)_2Si(C_2H_5)_2OH$ 、 $C_6H_5Si(C_2H_5)_2OH$ 、 $C_6H_5CH_2Si(C_2H_5)_2OH$ 、 $C_{10}H_7Si(CH_3)_2OH$
(ただし、上記式中 C_6H_5 はフェニル基を、 $C_{10}H_7$ はナフチル基を示す。)

等のような(R")₃SiOH(ただし式中R"は同一または異種の置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基)で表わすことができる化合物等が例示できる。中でも、入手が容易であり、効果の点から分子量の小さい(CH₃)₃SiOH等が好ましい。

メチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物、 $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiNSi(CH_3)_2$ 、

等が好適に使用できるが加水分解生成物の含有シラノール基の量からは $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ が特に好ましい。

[0201] さらには本発明の成分の1つである、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、特に限定されないが、上記化合物以外に下記一般式(46)で表される化合物が好ましい。



(式中、 R^{58} は上述したものと同様である。nは正数を、 R^{59} は活性水素含有化合物から一部あるいは全ての活性水素を除いた基を示す。)

R^{58} は、メチル基、エチル基、ビニル基、t-ブチル基、フェニル基が好ましく、さらにメチル基が好ましい。

$(R^{58})_3Si$ 基は、3個の R^{58} が全てメチル基であるトリメチルシリル基が特に好ましい。また、nは1~5が好ましい。

[0202] 上記 R^{59} の由来となる活性水素含有化合物としては特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のアルコール類；フェノール、クレゾール、ビスフェノールA、ヒドロキノン等のフェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等のカルボン酸類；アンモニア；メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、n-ブチルアミン、イミダゾール等のアミン類；アセトアミド、ベンズアミド等の酸アミド類、尿素、N, N'-ジフェニル尿素等の尿素類；アセトン、アセチルアセトン、

2, 4-ヘプタジオン等のケトン類等が挙げられる。

[0203] 上記一般式(46)で表される水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、例えば上述の活性水素含有化合物等に、トリメチルシリルクロリドやジメチル(t-ブチル)クロリド等のようなシリル化剤とも呼ばれる(R^{58})₃⁶⁰Si基とともにハロゲン基等の活性水素と反応し得る基を有する化合物を反応させることにより得ることができるが、これらに限定されるものではない(ただし、R⁵⁸は上述したものと同様である。)。

[0204] 上記一般式(46)で表される化合物を具体的に例示すると、アリロキシトリメチルシラン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、N-(t-ブチルジメチルシリル)N-メチルトリフルオロアセトアミド、(N, N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(N, N-ジエチルアミノ)トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N-(トリメチルシリル)イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、n-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物、ポリプロピレングリコールのトリメチルシリル化物、ポリプロピレントリオールのトリメチルシリル化物等ポリエーテルポリオールのトリメチルシリル化物、ポリプロピレンテトラオールのトリメチルシリル化物、アクリルポリオールのトリメチルシリル化物等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0205] また、一般式(((R^{60})₃⁶⁰SiO)(R^{61} O))_s_tZで表すことができるような化合物、CH₃O(CH₂CH(CH₃)O)₅Si(CH₃)₃、CH₂=CHCH₂(CH₂CH(CH₃)O)₅Si(CH₃)₃、(CH₃)₃SiO(CH₂CH(CH₃)O)₅Si(CH₃)₃、(CH₃)₃SiO(CH₂CH(CH₃)O)₇Si(CH₃)₃

(式中、R⁶⁰は同一または異種の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基または水素原子、R⁶¹は炭素数1～8の2価の炭化水素基、s、tは正の整数で、sは1～6、s×tは5以上、Zは1～6価の有機基)

等も好適に使用できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0206] 水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物の中では、貯蔵安定性、耐候性等に悪影響を及ぼさない点で、加水分解後に生成する活性水素化合物はフェノール類、酸アミド類及びアルコール類が好ましく、活性水素化合物が水酸基であるフェノール類およびアルコール類が更に好ましい。
- [0207] 上記の化合物の中では、N, O—ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N—(トリメチルシリル)アセトアミド、トリメチルシリルフェノキシド、n—オクタノールのトリメチルシリル化物、2—エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物等が好ましい。
- [0208] この水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、貯蔵時、硬化時あるいは硬化後に水分と反応することにより、分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成する。この様にして生成した分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、上述のようにビニル系重合体の架橋性シリル基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。
- [0209] このシラノール含有化合物の構造は、本発明のビニル系重合体のYの種類とaの数によって選択することが可能であり、目的や用途に応じて本発明の硬化性や機械物性等を制御することが可能である。
- [0210] シラノール含有化合物は、後述の空気酸化硬化性物質と併用してもよく、併用することにより、硬化物のモジュラスを低いままに保ち、表面へ塗装したアルキッド塗料の硬化性および埃付着性を改善するので好ましい。
- [0211] シラノール含有化合物の添加量は、硬化物の期待物性に応じて適宜調整可能で

ある。シラノール含有化合物は、架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.3～20重量部、さらに好ましくは0.5～10重量部添加できる。0.1重量部未満では添加効果が現れず、50重量部を越えると架橋が不十分になり、硬化物の強度やゲル分率が低下しすぎる。

[0212] また、シラノール含有化合物を添加する時期は特に限定されず、重合体の製造時に添加してもよく、硬化性組成物の作製時に添加してもよい。

[0213] <チクソ性付与剤(垂れ防止剤)>

本発明の硬化性組成物には、本発明の透明性を妨げない範囲で、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤(垂れ防止剤)を添加しても良い。

チクソ性付与剤(垂れ防止剤)は搖変性付与剤ともいう。チクソ性付与とはカートリッジからビード状に押出したり、ヘラ等により塗布したり、スプレー等により吹付けたりするときのように強い力を加えられる時には流動性を示し、塗布ないしは施工後に硬化するまでの間、流下しない性質を付与するものである。

[0214] また、チクソ性付与剤(垂れ防止剤)としては特に限定されないが、例えば、ディスパロン(楠本化成製)に代表されるアマイドワックスや水添ヒマシ油、水添ヒマシ油誘導体類、脂肪酸の誘導体、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹼類、1,3,5-トリス(トリアルコキシリルアルキル)イソシアヌレート等の有機系化合物や、脂肪酸や樹脂酸で表面処理した炭酸カルシウムや微粉末シリカ、カーボンブラック等の無機系化合物が挙げられる。

[0215] 微粉末シリカとは、二酸化ケイ素を主成分とする天然又は人工の無機充填剤を意味する。具体的には、カオリン、クレー、活性白土、ケイ砂、ケイ石、ケイ藻土、無水ケイ酸アルミニウム、含水ケイ酸マグネシウム、タルク、ペーライト、ホワイトカーボン、マイカ微粉末、ベントナイト、有機ベントナイト等を例示できる。

[0216] なかでも、ケイ素を含む揮発性化合物を気相で反応させることによって作られる超微粒子状無水シリカや有機ベントナイトが好ましい。少なくとも $50\text{m}^2/\text{g}$ 、更には $50\sim400\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有していることが好ましい。また、親水性シリカ、疎水性シリカの何れをも使用することができる。表面処理はあってもなくても構わないが、ケイ

素原子に結合した有機置換基としてメチル基のみを有するシラザン、クロロシラン、アルコキシシランもしくはポリシロキサンによりその表面が疎水処理されている疎水性シリカが好ましい。

- [0217] 上記の表面処理剤を具体的に例示すると、ヘキサメチルジシラザン等のようなシラザン類;トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等のようなハロゲン化シラン類;トリメチルアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン等のようなアルコキシシラン類(ここで、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる);環状あるいは直鎖状のポリジメチルシロキサン等のようなシロキサン類等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの中でもシロキサン類(ジメチルシリコーンオイル)によって表面処理を施された疎水性微粉末シリカが振動性付与効果の面から好ましい。
- [0218] また、微粉末シリカにジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のポリエーテル化合物、ポリエーテル化合物と官能性シランの反応生成物等やエチレンオキシド鎖を有する非イオン系界面活性剤を併用するとチキソ性が増す。この非イオン系界面活性剤は1種又は2種以上使用してもよい。
- [0219] この微粉末シリカの具体例としては、例えば、日本エアロジル製の商品名Aerosil R974、R972、R972V、R972CF、R805、R812、R812S、RY200、RX200、RY200S、#130、#200、#300、R202等や、日本シリカ製の商品名Nipsil SSシリーズ、徳山曹達製の商品名Rheorosil MT-10、MT-30、QS-102、QS-103、Cabot製の商品名Cabosil TS-720、MS-5、MS-7、豊順洋行製のエスベンやオルガナイト等の市販品が挙げられる。
- [0220] また、有機ベントナイトとは、主にモンモリロナイト鉱石を細かく粉碎した粉末状の物質で、これを各種有機物質で表面処理したものという。有機化合物としては脂肪族第1級アミン、脂肪族第4級アミン(これらはいずれも炭素数20以下が好ましい)などが用いられる。この有機ベントナイトの具体例としては、例えば、白石工業製の商品名オルベンD、NewDオルベン、土屋カオリン製の商品名ハードシル、Bergess Pigment製のクレー#30、Southern Clay社#33、米国National Lead製の「ベ

ントン(Bentone)34」(ジメチルオクタデシルアンモニウムベントナイト)等が挙げられる。

[0221] チクソ性指標とは、回転粘度計による粘度測定において、回転速度の低速(例えば、0.5~12rpm)と高速(例えば、2.5~60rpm)における見掛け粘度の比を意味する(ただし、高速回転の速度と低速回転の速度の比が少なくとも5、更には5~10の範囲内が好ましい。

これらチクソ性付与剤(垂れ防止剤)は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0222] <光硬化性物質>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて光硬化性物質を添加しても良い。光硬化性物質とは、光の作用によって短時間に、分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物性的変化を生ずるものである。この光硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性(残留タックともいう)を低減できる。この光硬化性物質は、光をあてることにより硬化し得る物質であるが、代表的な光硬化性物質は、例えば室内の日の当たる位置(窓付近)に1日間、室温で静置することにより硬化させることができる物質である。この種の化合物には、有機单量体、オリゴマー、樹脂あるいはそれらを含む組成物など多くのものが知られており、その種類は特に限定されないが、例えば、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。

[0223] 不飽和アクリル系化合物としては、具体的には、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルアルコール等の低分子量アルコール類の(メタ)アクリル酸エステル類(オリゴエステルアクリレート);ビスフェノールA、イソシアヌル酸等の酸あるいは上記低分子量アルコール等をエチレンオキシドやプロピレンオキシドで変性したアルコール類の(メタ)アクリル酸エステル類;主鎖がポリエーテルで末端に水酸基を有するポリエーテルポリオール、主鎖がポリエーテルであるポリオール中でビニル系モノマーをラジカル重合することにより得られるポリマーポリオール、主鎖がポリエステルで末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、主鎖がビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体であり、主鎖中に水酸基を有する

ポリオール等の(メタ)アクリル酸エステル類;主鎖がビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体であり、主鎖中に多官能アクリレートを共重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル類;ビスフェノールA型やノボラック型等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させることにより得られるエポキシアクリレート系オリゴマー類;ポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレート等を反応させることにより得られる分子鎖中にウレタン結合および(メタ)アクリル基を有するウレタンアクリレート系オリゴマー等が挙げられる。

[0224] ポリケイ皮酸ビニル類とは、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂であり、ポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル系誘導体が挙げられる。

アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液のほか「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、93頁～、106頁から、117頁～)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。

[0225] エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物としては、エポキシ基末端またはビニルエーテル基末端ポリイソブチレン等が挙げられる。

[0226] 上記の光硬化性物質の中では、取り扱い易いという理由で不飽和アクリル系化合物が好ましい。

光硬化性物質は、架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して0.01～20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類等の促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

[0227] <空気酸化硬化性物質>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて空気酸化硬化性物質を添加しても良い。空気酸化硬化性物質とは、空気中の酸素により架橋硬化できる不飽和基を有する化合物である。この空気酸化硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性(残留タックともいう)を低減できる。本発明における空気酸化硬化性物質は、空気と接触されることにより硬化し得る物質であり、より具

体的には、空気中の酸素と反応して硬化する性質を有するものである。代表的な空気酸化硬化性物質は、例えば空气中で室内に1日間静置することにより硬化させることができる。

- [0228] 空気酸化硬化性物質としては、例えば、桐油、アマニ油等の乾性油;これら乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂;乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂;1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエンを、C5~C8ジエンの重合体や共重合体、更には該重合体や共重合体の各種変性物(マレイン化変性物、ボイル油変性物など)などが具体例として挙げられる。これらのうちでは桐油、ジエン系重合体のうちの液状物(液状ジエン系重合体)やその変性物が特に好ましい。
- [0229] 上記液状ジエン系重合体の具体例としては、ブタジエン、クロロprene、イソprene、1, 3-ペンタジエン等のジエン系化合物を重合又は共重合させて得られる液状重合体や、これらジエン系化合物と共に重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの单量体とジエン系化合物が主体となるように共重合させて得られるNBR, SBR等の重合体や更にはそれらの各種変性物(マレイン化変性物、ボイル油変性物など)などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら液状ジエン系化合物のうちでは液状ポリブタジエンが好ましい。
- [0230] 空気酸化硬化性物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また空気酸化硬化性物質と同時に酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果を高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩やアミン化合物等が例示される。
- [0231] 空気酸化硬化性物質は、前述の光硬化性物質と併用してもよく、さらに前述のシラノール含有化合物を併用することができる。これら2成分の併用または3成分の併用によりその効果を更に発揮し、特に長期に渡って曝露される場合や、塵埃や微粉土砂の多い汚染性の過酷な地域においても顕著な汚染防止効果を発揮することがあるので特に好ましい。
- [0232] 空気酸化硬化性物質は、架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して0. 0

1～20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。

[0233] <酸化防止剤>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて酸化防止剤を添加しても良い。酸化防止剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」(235～242)等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。例えば、MARK PEP-36、MARK AO-23等のチオエーテル系(以上いずれも旭電化工業製)、Irgafos38、Irgafos168、IrgafosP-EPQ(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)等のようなリン系酸化防止剤等が挙げられる。なかでも、以下に示したようなヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

[0234] ヒンダードフェノール系化合物としては、具体的には以下のものが例示できる。2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ(又はジ又はトリ)(α -メチルベンジル)フェノール、2, 2'-メチレンビス(4エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコールビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナマミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルfosfonate-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ

ドロキシベンジル)ベンゼン、ビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、トリス-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2, 4-2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]o-クレゾール、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドライジン、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)fosfait、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-t-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル-3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

- [0235] 商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH(以上いずれも大内新興化学工業製)、MARK AO-30、MARK AO-40、MARK AO-50、MARK AO-60、MARK AO-616、MARK AO-635、MARK AO-658、MARK AO-80、MARK AO-15、MARK AO-18、MARK 328、MARK AO-37(以上いずれも旭電化工業製)、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、Sumilizer GM、SumilizerGA-80(以上いずれも住友化学製)等が例示できるがこれらに限

定されるものではない。

- [0236] 酸化防止剤は後述する光安定剤と併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、特に耐熱性が向上することがあるため特に好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)などを使用しても良い。
- [0237] 酸化防止剤の使用量は、架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性を改善の効果が少なく、5重量部超では効果に大差がなく経済的に不利である。
- [0238] <耐光安定剤>
- 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて耐光安定剤を添加しても良い。耐光安定剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」(235～242)等に記載された種々のものが挙げられる。これらに限定されるわけではないが、耐光安定剤の中では、紫外線吸収剤やヒンダードアミン系光安定剤化合物が好ましい。具体的には、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)等のようなベンゾトリアゾール系化合物やチヌビン1577等のようなトリアジン系、CHIMASSORB81等のようなベンゾフェノン系、チヌビン120(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)等のようなベンゾエート系化合物等が例示できる。
- [0239] また、ヒンダードアミン系化合物も好ましく、そのような化合物を以下に記載する。コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}], N, N'-ビス(3アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリディニル)エステル等が挙げられる。
- [0240] 商品名で言えば、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSORB944LD、CH

IMASSORB119FL、Irgafos168、(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、MARK LA-52、MARK LA-57、MARK LA-62、MARK LA-67、MARK LA-63、MARK LA-68、MARK LA-82、MARK LA-87、(以上いずれも旭電化工業製)、サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744、サノールLS-440(以上いずれも三共製)などが例示できるがこれらに限定されるものではない。

- [0241] 耐光安定剤は前述した酸化防止剤と併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、特に耐候性が向上することがあるため特に好ましい。組み合わせは特に限定されないが、前述のヒンダードフェノール系酸化防止剤と例えばベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤との組み合わせや前述のヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤化合物との組合せが好ましい。あるいは、前述のヒンダードフェノール系酸化防止剤と例えばベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤化合物との組合せが好ましい。予め光安定剤と酸化防止剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)などを使用しても良い。
- [0242] ヒンダードアミン系光安定剤は前述した光硬化性物質と併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、特に耐候性が向上することがあるため特に好ましい。組み合わせは特に限定されないが、この場合、3級アミン含有のヒンダードアミン系光安定剤が貯蔵中の粘度上昇が少なく貯蔵安定性が良好であるので好ましい。
- [0243] 光安定剤の使用量は、架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性を改善の効果が少なく、5重量部超では効果に大差がなく経済的に不利である。
- [0244] <相溶化剤>
本発明の硬化性組成物には、相溶化剤を添加することができる。このような添加物の具体例は、たとえば、特開2001-329025の明細書に記載されている複数のビニル系モノマーの共重合体等が使用できる。
<分子中に α , β ジオール構造又は α , γ ジオール構造を有する化合物>

本発明の硬化性組成物に含有される分子中に α , β ジオール構造又は α , γ ジオール構造を有する化合物を添加しても構わない。 α , β ジオール構造又は α , γ ジオール構造を有する化合物としては、一般によく知られたものが利用できる。なお、本明細書中、上記 α , β ジオール構造は、隣接する炭素原子に2つの水酸基を有する構造を表し、上記 α , γ ジオール構造は、一つおいて隣り合う炭素原子に2つの水酸基を有する構造を表し、また、グリセリン等に代表されるように、 α , β ジオール構造と α , γ ジオール構造の両方、ないしは何れかの構造を含むトリオールやテトラオール等のポリオールも含む。

- [0245] 上記分子中に α , β ジオール構造又は α , γ ジオール構造を有する化合物としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール等のジオール類；グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 1, 1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタノール等のトリオール類；ペンタエリスリトール、D-ソルビトル、D-マンニトール、ジグリセリン、ポリグリセリン等の4価以上のポリオール類；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノイソステアレート、グリセリンモノオレエート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノカプリレート、グリセリンモノアセテート、グリセリンモノベヘネート等のグリセリンモノカルボン酸エステル類；ジグリセリンモノステアレート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンモノラウレート、テトラグリセリンモノステアレート、テトラグリセリンモノオレエート、テトラグリセリンモノラウレート、テトラグリセリンジステアレート、テトラグリセリンジオレエート、テトラグリセリンジラウレート、デカグリセリンモノステアレート、デカグリセリンモノオレエート、デカグリセリンモノラウレート、デカグリセリンジステアレート、デカグリセリンジオレエート、デカグリセリンジラウレート等のポリグリセリンカルボン酸エステル類；ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノイソステアレート、ペンタエリスリトールモノオレエート、ペンタエリスリトールモノラウレート等のペンタエリスリトールモノカルボン酸エステル類；ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールジオレエート

、ペンタエリスリトールジラウレート等のペンタエリスリトールジカルボン酸エステル類；ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノベヘネート等のソルビタンモノカルボン酸エステル類；ソルビタンジステアレート、ソルビタンジオレエート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジパルミテート、ソルビタンジベヘネート等のソルビタンジカルボン酸エスエル類；グリセリンモノステアリルエーテル、グリセリンモノオレイルエーテル、グリセリンモノラウリルエーテル、グリセリンモノ-2-エチルヘキシルエーテル等のグリセリンモノアルキルエーテル類；ジグリセリンモノステアリルエーテル、ジグリセリンモノオレイルエーテル、ジグリセリンモノラウリルエーテル、テトラグリセリンモノステアリルエーテル、テトラグリセリンモノオレイルエーテル、テトラグリセリンモノラウリルエーテル、テトラグリセリンジステアリルエーテル、テトラグリセリンジオレイルエーテル、テトラグリセリンジラウリルエーテル等のポリグリセリンアルキルエーテル類；
ペンタエリスリトールモノステアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノオレイルエーテル、ペンタエリスリトールモノラウリルエーテル等のペンタエリスリトールモノアルキルエーテル類；ペンタエリスリトールジステアリルエーテル、ペンタエリスリトールジオレイルエーテル、ペンタエリスリトールジラウリルエーテル等のペンタエリスリトールジアルキルエーテル類；ソルビタンモノステアリルエーテル、ソルビタンモノオレイルエーテル、ソルビタンモノラウリルエーテル等のソルビタンモノアルキルエーテル類；ソルビタンジステアリルエーテル、ソルビタンジオレイルエーテル、ソルビタンジラウリルエーテル等のソルビタンジアルキルエーテル類等を挙げることができる。

[0246] 上記化合物の多くは、乳化剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、防曇剤、可溶化剤、増粘剤、滑剤として汎用のものが多く、容易に入手できる。

上記の化合物は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。上記の化合物の使用量は、ビニル系重合体(II)100重量部に対し、0.01～100重量部が好ましい。0.01重量部未満であると、目的とする効果が得られず、100重量部を超えると、硬

化物の機械的強度が不足するという問題点を生じるため好ましくは、0.1～20重量部である。

[0247] <その他の添加剤>

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0248] このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。

本発明の硬化性組成物は、実質的に無溶剤で使用できる。作業性の観点等から溶剤を使用しても構わないが、環境への影響から使用しないことが望ましい。

[0249] 本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製しても良く、ビニル系重合体(II)と硬化剤・硬化触媒を別々にして、別途、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、各重合体組成物を含有した該配合材を使用前に混合する2成分型として調整しても良い。

[0250] 2成分型にすると、2成分の混合時に着色剤を添加することができ、例えば、サイディングボードの色に合わせたシーリング材を提供する際に、限られた在庫で豊富な色揃えをすることが可能となるなど、市場から要望されている多色化対応が容易となり、低層建物用等により好ましい。また、2成分型と同様の理由で着色剤を1成分型硬化性組成物を使用する時に添加してもよく、特に缶容器入り1成分型硬化性組成物では多色化対応が容易となる。1成分型として調整されたものを使用し施工する際に、容器から取出した後に水を添加して混合等を行なって硬化させても良い。

[0251] 着色剤は、例えば顔料と可塑剤、場合によっては充填材を混合しペースト化したものを用いると作業し易い。また、更に2成分の混合時に遅延剤を添加することにより硬化速度を作業現場にて微調整することができる。

[0252] <<用途>>

本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング剤、サイディングボード用シーリング剤、複層ガラス用シーリング剤、車両用シーリング剤等建築用および工業用のシーリング剤、太陽電池裏面封止剤などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弹性接着剤、コンタクト接着剤、タイル用接着剤、反応性ホットメルト接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、缶蓋等のシール材、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、注型材料、各種成形材料、人工大理石、および、網入りガラスや合わせガラス端面(切断部)の防錆・防水用封止材、自動車や船舶、家電等に使用される防振・制振・防音・免震材料、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤、防水剤等の様々な用途に利用可能である。

[0253] 更に、本発明の硬化性組成物から得られたゴム弾性を示す成形体は、ガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Oリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイアフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオーブンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出しロシールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Oリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイアフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガスケット、スピーカーエッジ、ターンテーブル

シート、ベルト、プーリー等が挙げられる。建築分野では、構造用ガスケット(ジッパー ガスケット)、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等に使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等に使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等に使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

[0254] なかでも、本発明の硬化性組成物は、シーリング材や接着剤として特に有用であり、特に耐候性や耐熱性が要求される用途や透明性が必要な用途に有用である。また、本発明の硬化性組成物は耐候性と接着性に優れるので、目地埋めなしでの外壁タイル接着用工法に使用できる。更には、線膨張係数の異なる材料の接着や、ヒートサイクルにより繰り返し変位を受けるような部材の接着に用いる弾性接着剤の用途や、透明性を活かして、下地が見える用途でのコーティング剤等の用途、ガラスやポリカ、メタクリル樹脂等の透明材料の貼り合わせに用いる接着剤用途等にも有用である。

実施例

[0255] 以下に本発明の具体的な実施例を示すが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

(製造例1)

窒素雰囲気下、250L反応機にCuBr(0.8kg)、アセトニトリル(8.9kg)、アクリル酸ブチル(12.5kg)、アクリル酸エチル(3.7kg)、アクリル酸オクタデシル(3.8kg)及び2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル(1.6kg)を加え、70～80°Cで30分程度攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミンを加え、反応を開始した。反応開始30分後から2時間かけて、アクリル酸ブチル(50.2kg)、アクリル酸エチル(14.6kg)、ア

リル酸オクタデシル(15.2kg)を連続的に追加した。反応途中ペンタメチルジエチレントリアミンを適宜添加し、内温70°C～90°Cとなるようにした。ここまで使用したペンタメチルジエチレントリアミン総量は158.5gであった。反応開始から4時間後、80°Cで減圧下、加熱攪拌することにより揮発分を除去した。これにアセトニトリル(35.7kg)、1,7-オクタジエン(20.1kg)、ペンタメチルジエチレントリアミン(316.5g)を添加して8時間攪拌を続けた。混合物を80°Cで減圧下、加熱攪拌して揮発分を除去した。

- [0256] この濃縮物にトルエンを加え、重合体を溶解させた後、ろ過助剤として珪藻土、吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイトを加え、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)、内温100°Cで加熱攪拌した。混合液中の固形分をろ過で除去し、ろ液を内温100°Cで減圧下、加熱攪拌して揮発分を除去した。
- [0257] 更にこの濃縮物に吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイト、熱劣化防止剤を加え、減圧下、加熱攪拌した(平均温度約175°C、減圧度10Torr以下)。更に吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイトを追加し、酸化防止剤を加え、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)、内温150°Cで加熱攪拌した。
- [0258] この濃縮物にトルエンを加え、重合体を溶解させた後、混合液中の固形分をろ過で除去し、ろ液を減圧下加熱攪拌して揮発分を除去し、アルケニル基を有する重合体を得た。
- このアルケニル基を有する重合体、ジメトキシメチルシラン(アルケニル基に対して2.0モル当量)、オルトギ酸メチル(アルケニル基に対して1.0モル当量)、白金触媒[ビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒のキシリソ溶液:以下白金触媒という](白金として重合体1kgに対して10mg)を混合し、窒素雰囲気下、100°Cで加熱攪拌した。アルケニル基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して末端にジメトキシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸エチル/アクリル酸オクタデシル)重合体[1]を得た。得られた重合体の数平均分子量は約26000、分子量分布は1.2であった。重合体1分子当たりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、約1.6個であった。

[0259] (製造例2)

窒素雰囲気下、250L反応機にCuBr(1.0kg)、アセトニトリル(11.6kg)、アクリル酸ブチル(20.1kg)、アクリル酸メチル(2.1kg)、アクリル酸オクタデシル(3.7kg)及び2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル(2.2kg)を加え、70~80°Cで30分程度攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミンを加え、反応を開始した。反応開始30分後から2時間かけて、アクリル酸ブチル(80.3kg)、アクリル酸メチル(8.7kg)、アクリル酸オクタデシル(15.1kg)を連続的に追加した。反応途中ペンタメチルジエチレントリアミンを適宜添加し、内温70°C~90°Cとなるようにした。ここまでで使用したペンタメチルジエチレントリアミン総量は209.5gであった。反応開始から4時間後、80°Cで減圧下、加熱攪拌することにより揮発分を除去した。これにアセトニトリル(34.8kg)、1,7-オクタジエン(13.3kg)、ペンタメチルジエチレントリアミン(418.8g)を添加して8時間攪拌を続けた。混合物を80°Cで減圧下、加熱攪拌して揮発分を除去した。

- [0260] この濃縮物にトルエンを加え、重合体を溶解させた後、ろ過助剤として珪藻土、吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイトを加え、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)、内温100°Cで加熱攪拌した。混合液中の固形分をろ過で除去し、ろ液を内温100°Cで減圧下、加熱攪拌して揮発分を除去した。
- [0261] 更にこの濃縮物に吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイト、熱劣化防止剤を加え、減圧下、加熱攪拌した(平均温度約175°C、減圧度10Torr以下)。
更に吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイトを追加し、酸化防止剤を加え、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)、内温150°Cで加熱攪拌した。
- [0262] この濃縮物にトルエンを加え、重合体を溶解させた後、混合液中の固形分をろ過で除去し、ろ液を減圧下加熱攪拌して揮発分を除去し、アルケニル基を有する重合体を得た。
このアルケニル基を有する重合体、ジメキシメチルシラン(アルケニル基に対して2.0モル当量)、オルトギ酸メチル(アルケニル基に対して1.0モル当量)、白金触媒[ビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒のキシリソ溶液:以下白金触媒という](白金として重合体1kgに対して10mg)を混合し、窒素雰囲気下、100°Cで加熱攪拌した。アルケニル基が消失したことを確認し、反応混合

物を濃縮して末端にジメトキシシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸メチル/アクリル酸オクタデシル)重合体[2]を得た。得られた重合体の数平均分子量は約26000、分子量分布は1.2であった。重合体1分子当たりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、約1.9個であった。

[0263] (比較製造例1)

窒素雰囲気下、250L反応機にCuBr(1.09kg)、アセトニトリル(11.4kg)、アクリル酸ブチル(26.0kg)及び2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル(2.28kg)を加え、70~80°Cで30分程度攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミンを加え、反応を開始した。反応開始30分後から2時間かけて、アクリル酸ブチル(104kg)を連続的に追加した。反応途中ペンタメチルジエチレントリアミンを適宜添加し、内温70°C~90°Cとなるようにした。ここまで使用したペンタメチルジエチレントリアミン総量は220gであった。反応開始から4時間後、80°Cで減圧下、加熱攪拌することにより揮発分を除去した。これにアセトニトリル(45.7kg)、1,7-オクタジエン(14.0kg)、ペンタメチルジエチレントリアミン(439g)を添加して8時間攪拌を続けた。混合物を80°Cで減圧下、加熱攪拌して揮発分を除去した。

[0264] この濃縮物にトルエンを加え、重合体を溶解させた後、ろ過助剤として珪藻土、吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイトを加え、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)、内温100°Cで加熱攪拌した。混合液中の固形分をろ過で除去し、ろ液を内温100°Cで減圧下、加熱攪拌して揮発分を除去した。

更にこの濃縮物に吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイト、熱劣化防止剤を加え、減圧下、加熱攪拌した(平均温度約175°C、減圧度10Torr以下)。

更に吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイトを追加し、酸化防止剤を加え、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)、内温150°Cで加熱攪拌した。

[0265] この濃縮物にトルエンを加え、重合体を溶解させた後、混合液中の固形分をろ過で除去し、ろ液を減圧下加熱攪拌して揮発分を除去し、アルケニル基を有する重合体を得た。

このアルケニル基を有する重合体、ジメトキシメチルシラン(アルケニル基に対して2.0モル当量)、オルトギ酸メチル(アルケニル基に対して1.0モル当量)、白金触媒[ビ

ス(1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒のキレン溶液:以下白金触媒という](白金として重合体1kgに対して10mg)を混合し、窒素雰囲気下、100°Cで加熱攪拌した。アルケニル基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して末端にジメトキシシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)重合体[3]を得た。得られた重合体の数平均分子量は約26000、分子量分布は1. 3であった。重合体1分子当たりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、約1. 8個であった。

(比較製造例2)

窒素雰囲気下、1L反応器にCuBr(2. 80g)、アセトニトリル(34. 5g)、アクリル酸ブチル(300g)、アクリル酸オクタデシル(84. 4g)及び2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル(5. 85g)を加え、70~80°Cで30分程度攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミンを加え、反応を開始した。反応途中ペンタメチルジエチレントリアミンを適宜添加し、内温70°C~90°Cとなるようにした。ここまでで使用したペンタメチルジエチレントリアミン総量は0. 564gであった。反応開始から約3時間後、80°Cで減圧下、加熱攪拌することにより揮発分を除去した。これにアセトニトリル(139g)、1, 7-オクタジエン(35. 8g)、ペンタメチルジエチレントリアミン(1. 13g)を添加して8時間攪拌を続けた。混合物を80°Cで減圧下、加熱攪拌して揮発分を除去した。

この濃縮物にトルエンを加え、重合体を溶解させた後、ろ過助剤として珪藻土、吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイトを加え、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)、内温100°Cで加熱攪拌した。混合液中の固形分をろ過で除去し、ろ液を内温100°Cで減圧下、加熱攪拌して揮発分を除去した。

更にこの濃縮物に吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイト、熱劣化防止剤を加え、減圧下、加熱攪拌した(平均温度約175°C、減圧度10Torr以下)。

更に吸着剤として珪酸アルミ、ハイドロタルサイトを追加し、酸化防止剤を加え、酸素窒素混合ガス雰囲気下(酸素濃度6%)、内温150°Cで加熱攪拌した。

この濃縮物にトルエンを加え、重合体を溶解させた後、混合液中の固形分をろ過で除去し、ろ液を減圧下加熱攪拌して揮発分を除去し、アルケニル基を有する重合体を得た。

このアルケニル基を有する重合体、ジメキシメチルシラン(アルケニル基に対して2.0モル当量)、オルトギ酸メチル(アルケニル基に対して1.0モル当量)、白金触媒[ビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒のキシリソ溶液:以下白金触媒という](白金として重合体1kgに対して10mg)を混合し、窒素雰囲気下、100°Cで加熱攪拌した。アルケニル基が消失したことを確認し、反応混合物を濃縮して末端にジメキシシリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル/アクリル酸オクタデシル)重合体[4]を得た。得られた重合体の数平均分子量は約29000、分子量分布は1.3であった。重合体1分子当たりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、約2.2個であった。

[0266] (実施例1~6)

製造例1又は2で得た架橋性シリル基を有するビニル系重合体[1]又は[2]と、市販の架橋性シリル基を有する数平均分子量が約19000のポリエーテル系重合体(株式会社カネカ製:SAX220)を表1に示す割合で混合した後に室温で1週間静置し、目視で相溶性を観察した。結果を合わせて表1に示した。

○相溶性良好、×非相溶

(比較例1~3)

製造例1又は2で得た重合体[1]又は[2]の代わりに、比較製造例1で得た重合体[3]を用いた他は実施例1~6と同様にして相溶性を観察した。結果を表2に示した。

○相溶性良好、×非相溶

(比較例6~8)

数平均分子量が約19000のポリエーテル系重合体(株式会社カネカ製:SAX220)の代わりに、数平均分子量が約9000のポリエーテル系重合体(株式会社カネカ製:SAT350)を用いた他は比較例1~3と同様にして相溶性を観察した。結果を表2に示した。

○相溶性良好、×非相溶

(比較例9~11)

比較製造例1で得た重合体[3]の代わりに、比較製造例2で得た重合体[4]を用いた他は比較例1~3と同様にして相溶性を観察した。結果を表2に示した。

○相溶性良好、×非相溶

(比較例12～14)

数平均分子量が約19000のポリエーテル系重合体(株式会社カネカ製:SAX220)の代わりに、数平均分子量が約9000のポリエーテル系重合体(株式会社カネカ製:SAT350)を用いた他は比較例9～11と同様にして相溶性を観察した。結果を表2に示した。

○相溶性良好、×非相溶

[0267] [表1]

表1

重合体	組成(wt%)			実施例					
	C1-C3	C4-C7	C8-C20	1	2	3	4	5	6
製造例1の重合体[1]	18.3	62.7	19.0	30	50	70			
製造例2の重合体[2]	8.3	77.2	14.5				30	50	70
比較製造例1の重合体[3]		100.0							
比較製造例2の重合体[4]		78.0	22.0						
ポリエーテル系重合体(SAX220)		(分子量19000)		70	50	30	70	50	30
ポリエーテル系重合体(SAT350)		(分子量9000)							
相溶性				○	○	○	○	○	○

[0268] [表2]

表2

重合体	比較例										
	1	2	3	6	7	8	9	10	11	12	13
製造例1の重合体[1]											
製造例2の重合体[2]											
比較製造例1の重合体[3]	30	50	70	30	50	70					
比較製造例2の重合体[4]							30	50	70	30	50
ポリエーテル系重合体(SAX220)	70	50	30				70	50	30		
ポリエーテル系重合体(SAT350)				70	50	30				70	50
相溶性	x	x	x	x	x	x	x	x	x	○	○

[0269] (実施例7、8)

製造例1又は2で得た重合体[1]又は[2]に、それぞれ、市販の架橋性シリル基を有する数平均分子量が約19000のポリエーテル系重合体(株式会社カネカ製:SAX2

20)、ジブチルスズジメキシド及び水を加えてよく混合した。ポリエーテル系重合体は重合体[1]又は[2]100重量部に対して100重量部、スズ触媒及び水の使用量は、混合した重合体100重量部に対してそれぞれ1重量部とした。

このようにして得られた組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、50°Cで24時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。

(比較例4、5)

製造例1又は2で得た重合体[1]又は[2]に、それぞれ、市販の架橋性シリル基を有する数平均分子量が約9000のポリエーテル系重合体(株式会社カネカ製: SAT350)、ジブチルスズジメキシド及び水を加えてよく混合した。ポリエーテル系重合体は重合体[1]又は[2]100重量部に対して100重量部、スズ触媒及び水の使用量は、混合した重合体100重量部に対してそれぞれ1重量部とした。

このようにして得られた組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、50°Cで24時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。

(評価1) 機械物性

得られたシート状硬化物において、3号形ダンベル型試験片(JIS K 7113)を打ち抜き、引張物性(島津製作所製オートグラフ使用、測定温度:23°C、引張速度200mm/sec)を評価した。実施例7、8および比較例4、5の結果を表3に示した。

[0270] [表3]

表3

	実施例7	実施例8	比較例4	比較例5
T _b (MPa)	0.145	0.107	0.180	0.144
E _b (%)	195	240	130	137

[0271] 比較例6～8に示すように、アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルを共重合していないビニル系重合体は、ポリエーテル系重合体との相溶性に劣っていた。また比較例9～14に示すように、アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルを共重合したビニル系重合体とすると、ポリエーテル系重合体との相溶性が向上したが、分子量の高いポリエーテル系重合体とは相溶しなかった。

実施例1～6に示すように、アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルを

共重合する量を制御することで、ビニル系重合体のポリエーテル系重合体との相溶性はさらに向上し、高分子量のポリエーテル系重合体と相溶するビニル系重合体を得ることができた。

また実施例7、8、比較例4、5に示すように、このようにして得られたビニル系重合体は高分子量のポリエーテル系重合体と混合しても均一で良好な硬化性組成物を得ることができ、なおかつ、硬化物は優れた伸びを示した。

請求の範囲

- [1] 以下の二成分：
- (A) 架橋性官能基を少なくとも1個有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が10000以上のポリエーテル系重合体(I)、および、
- (B) 前記ポリエーテル系重合体(I)と相溶し、架橋性官能基を重合体末端に少なくとも1個有する、ビニル系重合体(II)
- を含有する硬化性組成物。
- [2] 前記ポリエーテル系重合体(I)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が15000以上である、請求の範囲第1項に記載の硬化性組成物。
- [3] 前記ビニル系重合体(II)がアクリル酸アルキル由来の構造単位を有することを特徴とする請求の範囲第1項～第2項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [4] 前記ビニル系重合体(II)が、(b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキル、(b2)アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキル、および、(b3)アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルを共重合して得られたものであることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [5] 前記ビニル系重合体(II)は、アクリル酸アルキルの総量が該ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で90%以上である請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [6] ビニル系重合体(II)は、(b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で1%以上30%以下であり、(b2)アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で45%以上95%以下であり、(b3)アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で4%以上35%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [7] (b1)アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で1%以上20%以下である

ことを特徴とする請求の範囲第4項～第6項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

- [8] (b2) アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で50%以上95%以下であることを特徴とする請求の範囲第4項～第7項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [9] (b2) アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で60%以上93%以下であることを特徴とする請求の範囲第4項～第7項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [10] (b3) アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で5%以上30%以下であることを特徴とする請求の範囲第4項～第7項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [11] (b3) アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルの総量が、ビニル系重合体を構成する全ビニル系モノマーの総量に対して重量比で6%以上20%以下であることを特徴とする請求の範囲第4項～第7項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [12] (b1) アルキル基が炭素数1～3であるアクリル酸アルキルが、アクリル酸メチル及び／又はアクリル酸エチルである請求の範囲第4項～第11項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [13] (b2) アルキル基が炭素数4～7であるアクリル酸アルキルが、アクリル酸ブチルである請求の範囲第4項～第12項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [14] (b3) アルキル基が炭素数8～20であるアクリル酸アルキルが、アクリル酸ドデシル及び／又はアクリル酸オクタデシルである請求の範囲第4項～第13項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [15] ビニル系重合体(II)がゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が5000以上の重合体である請求の範囲第1項～第14項のいずれか一項に記

載の硬化性組成物。

- [16] ビニル系重合体(II)がゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が10000以上の重合体である請求の範囲第1項～第16項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [17] ビニル系重合体(II)がゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が20000以上の重合体である請求の範囲第1項～第16項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [18] ビニル系重合体(II)がゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が1.8未満の重合体である請求の範囲第1項～第17項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [19] ポリエーテル系重合体(I)の主鎖が本質的にポリプロピレンオキシドである請求の範囲第1項～第18項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [20] ポリエーテル系重合体(I)の架橋性官能基が架橋性シリル基であることを特徴とする請求の範囲第1項～第19項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [21] ビニル系重合体(II)が原子移動ラジカル重合により製造されたものであることを特徴とする請求の範囲第1項～第20項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [22] ビニル系重合体(II)の末端架橋性官能基が架橋性シリル基である請求の範囲第1項～第21項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [23] ビニル系重合体(II)の末端架橋性官能基がアルケニル基である請求の範囲第1項～第22項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [24] さらにヒドロシリル基含有化合物を含有する請求の範囲第23項に記載の硬化性組成物。
- [25] 請求の範囲第1項～第24項のいずれか一項に記載の組成物を硬化させてなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G81/02, C08L33/06, 71/02, 101/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G81/02, C08L1/00-101/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-329065 A (Kaneka Corp.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims; Par. Nos. [0011] to [0017], [0185] to [0193] & WO 2001/090224 A1 & EP 1288247 A1 & US 2003/176576 A1 & CN 1430638 A	1-3, 5, 15-25
X	JP 11-116763 A (Kaneka Corp.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims; Par. Nos. [0006] to [0010], [0020] to [0031], [0046], [0055] to [0057] & WO 1999/005216 A1 & EP 1000980 A1 & US 6407146 B1	1-3, 5, 15-25

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 June, 2005 (14.06.05)Date of mailing of the international search report
28 June, 2005 (28.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C08G81/02, C08L33/06, 71/02, 101/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C08G81/02, C08L 1/00—101/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922—1996年
日本国公開実用新案公報	1971—2005年
日本国実用新案登録公報	1996—2005年
日本国登録実用新案公報	1994—2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-329065 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001.11.27, 特許請求の範囲, 段落【0011】—【0017】 , 【0185】—【0193】 & WO 2001/090224 A1 & EP 1288247 A1 & US 2003/176576 A1 & CN 1430638 A	1-3, 5, 15-25
X	JP 11-116763 A (鐘淵化学工業株式会社) 1999.04.27, 特許請求の範囲, 段落【0006】—【0010】 , 【0020】—【0031】 , 【0046】 , 【0055】—【0057】 & WO 1999/005216 A1 & EP 1000980 A1 & US 6407146 B1	1-3, 5, 15-25

〔 C 欄の続きにも文献が列挙されている。

〔 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14. 06. 2005	国際調査報告の発送日 28. 6. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3457